João Francisco Machado Gomes da Silva

PRÉ-IMPREGNADOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA: FABRICO E TRANSFORMAÇÃO POR COMPRESSÃO A QUENTE E ENROLAMENTO FILAMENTAR

Dissertação apresentada para a obtenção
do grau de Doutor em Engenharia Mecânica
pela Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia do Porto
Universidade do Porto
2005

À memória de meu Pai

RESUMO

A utilização de matrizes termoplásticas nos compósitos de fibras longas é relativamente recente tendo o número das suas aplicações vindo a crescer. A sua utilização comporta, no entanto, alguns novos desafios tecnológicos e científicos uma vez que apresentam uma viscosidade muito mais elevada que os termoendurecíveis, tornando, assim, muito mais difícil e complexa a tarefa de impregnação dos reforços, bem como a sua consolidação. Por essa razão, o êxito da aplicação dos compósitos de matriz termoplástica nos mercados comerciais ainda se encontra bastante dependente do desenvolvimento de novos processos de transformação e/ou da adaptação dos equipamentos, actualmente usados para a produção de compósitos de matriz termoendurecível, às exigências do seu processamento.

Neste trabalho, pretendeu-se produzir pré-impregnados de fibras contínuas e matriz termoplástica, por deposição a seco de polímero em pó sobre fibras de reforço (denominados *towpreg*). Para a produção destes pré-impregnados desenvolveu-se um equipamento que os permite produzir em contínuo. Fazendo passar o *towpreg* por uma fieira aquecida desenvolveu-se um novo pré-impregnado, designado por PCT - Pre-Coated Tape, que se apresenta com a sua impregnação em estado mais avançado. Os pré-impregnados assim produzidos foram, posteriormente, transformados em sistemas compósitos usando duas tecnologias normalmente aplicadas a matrizes termoendurecíveis: compressão a quente e enrolamento filamentar. No sentido de abarcar os mercados comerciais, optou-se, naturalmente, por desenvolver os compósitos à base de polipropileno reforçado com fibras de vidro.

Determinaram-se as propriedades relevantes do polipropileno usado nos pré-impregnados fabricados: propriedades mecânicas (em tracção), comportamento reológico e granulometria média das partículas do polímero. A distribuição dos tamanhos de partículas foi bem aproximada por uma distribuição de Weibull.

Optimizaram-se os parâmetros mais relevantes para a produção de *towpregs* e PCTs, no equipamento desenvolvido, estabelecendo-se, assim, uma janela operatória que permite obter os pré-impregnados com boa qualidade e com uma fracção volúmica de fibras entre 60 a 70 %.

Utilizando uma prensa e um molde apropriado, estudou-se a consolidação do *towpreg* e PCT por compressão a quente. Comparou-se a evolução da consolidação com as previsões de um modelo teórico, introduzindo neste um novo arranjo teórico de fibras e partículas que mostrou ser mais adaptado para os pré-impregnados utilizados. Determinaram-se as propriedades mecânicas em tracção e flexão das placas produzidas e compararam-se os resultados obtidos com as previsões da teoria clássica dos laminados. Conclui-se que as propriedades mecânicas obtidas eram bastante interessantes e que as diferenças encontradas relativamente aos valores teóricos esperados podiam ser, pelo menos

parcialmente, explicadas pelo desalinhamento das fibras. Posteriormente, verificou-se que a utilização de polipropileno aditivado melhorava substancialmente as referidas propriedades mecânicas.

Adaptou-se um equipamento de enrolamento filamentar de compósitos de matriz termoendurecível à transformação dos pré-impregnados de matriz termoplástica. Foi possível relacionar os parâmetros operacionais mais relevantes do equipamento com as propriedades mecânicas obtidas nas estruturas tubulares produzidas de modo a optimizar o processo e estabelecer a sua “janela de processamento”. As estruturas tubulares produzidas foram sujeitas a testes para determinação das propriedades mecânicas, posteriormente comparadas com as previstas teoricamente usando a teoria clássica dos laminados. As propriedades mecânicas obtidas são compatíveis com a grande maioria das aplicações destes materiais em engenharia.

ABSTRACT

The use of continuous fibre reinforced thermoplastic composites is growing nowadays. However, as thermoplastic matrix present a much higher viscosity than the thermosetting ones, their impregnation and subsequent consolidation into a composite part is more complex and difficult. Because of that, the successful application of thermoplastic-based composites deeply depends upon developing/adapting processing equipments and techniques.

In this work, a new equipment suitable for the production of thermoplastic pre-impregnated material by deposition of polymer particles into the reinforcement fibres was designed and manufactured. By forcing this pre-impregnated material (designated towpreg) to pass through a heated die, a new material, designated by PCT - Pre-Coated Tape with a high degree of impregnation was produced.

Two techniques were used to process the towpregs and PCTs into final composites: compression moulding and filament winding. As we intend to address commercial markets, the choice of a glass fibre for reinforcement and a polypropylene polymer for the matrix was natural.

The relevant mechanical properties of the used polypropylene were determined by tensile testing. The rheological behaviour and particle sizes were also experimentally established. Furthermore, a Weibull distribution was used with success to fit the sieving results.

Towpreg and PCT production were optimised and relevant operational parameters established. A processing window was also determined allowing their production with high quality with a fibre volume fraction in the range of 60 to 70 %.

Using a hydraulic press and a suitable mould, PCT and towpreg consolidation were studied by compression moulding. Towpreg consolidation behaviour was compared with predictions of a theoretical model, in which a new fibre/matrix arrangement was considered, which and proved to be more useful. A good agreement was found between the theoretical values and experimental data, especially if the new arrangement was used in the calculations. The mechanical properties of the compression moulded laminate composites were obtained by adequate testing and the results compared with the predictions of the classical laminate theory. As conclusion, we found that the obtained properties were reasonable and that the lower experimental values comparatively to the classical laminate theory predictions were, at least partially, explained by fibre misalignments. Furthermore, it was found that the use of additives to PP could deeply improve the already referred mechanical properties.

Finally, a filament winding equipment was successfully adapted in order to work with thermoplastic composites. Tubular structures were then produced by this technique and, subsequently, submitted to mechanical testing. Also, a processing window to this technology was established. The obtained mechanical properties are compatible with all major engineering applications of composite materials.

RÉSUMÉ

L´utilisation de matrice thermoplastique pour les composites de fibres longues est relativement récente avec un nombre d´applications en constante croissance. Son utilisation comporte, cependant, quelques défis technologiques et scientifiques, pour présenter une viscosité beaucoup plus élevée que les thermodurcissable, ce qui dificulte et complexifie le travail, aussi bien, d´imprégnation des renforts que de sa consolidation. Pour cette raison, la réussite d´application des composites à matrice thermoplastique sur les marchés commerciaux se trouve encore très dépendante du développement de nouveaux procédés de transformation et/ou d´adaptation aux nouvelles exigences de procédures, des équipements actuellement utilisés pour la production des matrices thermodurcissables.

Ce travail prétend produire des fibres continues pré-imprégnées avec matrice thermoplastique, par dépôt à sec de polymères pulvérisés sur fibres de renfort (appelé *towpreg*). Un équipement, qui permet la production de ces pré-imprégnés en continu, a été développé. En faisant passer le *towpreg* par une filière chauffée on produit un nouveau pré-imprégné, appelé PCT - Pre-Coated Tape, qui se trouve ainsi dans un état d´imprégnation déjà assez avancé. Les pré-imprégnés ainsi produits ont été transformés postérieurement en systèmes composites à travers deux technologies normalement appliquées aux matrices thermodurcissables: compression à chaud et enroulement filamentaire. Pour pouvoir s´accaparer des marchés commerciaux, nous avons naturellement développé les composites à base de polypropylène renforcé avec de la fibre de verre.

Nous avons déterminé les principales propriétés du polypropylène appliqué aux pré-imprégnés ainsi fabriqués: propriétés mécaniques (en traction), comportement rhéologique et granulométrie moyenne des particules de polymère. Une bonne répartition de la grosseur des particules a été approchée par distribution de Weibull.

Il y a eu optimisation des paramètres les plus importants pour la production de *towpreg* et PCT, dans l´équipement développé, nous avons ainsi établi une fenêtre de production qui permet d´obtenir des pré-imprégnés d´une bonne qualité avec une proportion volumique comprise entre 60 et 70%.

En utilisant une presse et un moule approprié, nous avons étudié la consolidation du *towpreg* et PCT par compression à chaud. Comparant ainsi l´évolution de la consolidation avec les prévisions de modèles théorique, nous y avons introduit un nouvel arrangement théorique de fibres et particules qui ont montré être mieux adapté pour les pré-imprégnés utilisés. Nous avons déterminé les propriétés mécaniques en traction et flexion de plaques ainsi produites et comparé les résultas obtenus aux prévisions de la théorie classique des laminés. Nous avons conclu que les propriétés mécaniques obtenues sont assez intéressantes et que les différences rencontrées en relation aux valeurs théoriques espérées peuvent être, du moins partiellement, expliquées par le désalignement des fibres. Nous avons vérifié, a posteriori, que l´utilisation de polypropylène additivé améliorait substantiellement les propriétés mécaniques référées.

Après adaptation d´un équipement d´enroulement filamentaire de composites à matrice thermodurcissable, pour l´application de pré-imprégnés à matrice thermoplastique, il a été possible de corréler les paramètres les plus importants de l´équipement avec les propriétés mécaniques obtenues des structures tubulaires ainsi produites, de manière à optimiser le processus et établir une «fenêtre d´applications». Ces structures tubulaires ont été sujettes a des testes, afin d´en déterminer leur propriétés mécaniques et les comparer ultérieurement aux prévisions théoriques classiques des laminés. Les propriétés mécaniques obtenues sont compatibles avec la majorité des applications de ces matériaux en ingénierie.

AGRADECIMENTOS

Não teria conseguido realizar este trabalho sem a imprescindível e valiosa ajuda de diversas pessoas e entidades, ás quais desejo agradecer sinceramente. Correndo o risco de me esquecer de algumas pessoas, gostaria de agradecer, em particular ás seguintes pessoas e entidades:

- Professor António Torres Marques, Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Porto, supervisor deste trabalho, pelo seu exemplo, pelos conselhos amigos e empenho em que eu terminasse este trabalho.
- Professor João Pedro Lourenço Gil Nunes, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho, também meu supervisor neste trabalho, pela sua amizade, e disponibilidade, que foram essenciais para que este trabalho se realizasse. A sua capacidade de trabalho e seu profundo conhecimento científico na área dos materiais compósitos nunca cessaram de me espantar.
- O CEMACOM – Unidade de materiais compósitos do INEGI – Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial, o ter-me disponibilizado os meios laboratoriais e os equipamentos tecnológicos necessários a este trabalho.
- O PRODEP II, medida 5 o ter-me concedido uma bolsa de Doutoramento que permitiu a minha libertação, durante algum tempo, das tarefas relacionadas com actividades lectivas.

Desejo ainda agradecer também às seguintes pessoas e entidades:

- Luísa Silva, Paulo Novo e ao Professor Nicolai Crainic a inestimável colaboração que me deram no projecto e fabrico do *towpregger*.
- Eng. Pedro Vieira, a ajuda e o empenho posto nos trabalhos necessários à obtenção de resultados no enrolamento filamentar dos pré-impregnados.
- Estudantes Dirk Ronsijn, Matthias Lootens, Brecht Aelvoet e H. Rinzema, que realizaram o projecto de fim de curso sob minha orientação, queria agradecer a importante ajuda que me deram, sobretudo na parte experimental.
- José Esteves, Paulo Nóvoa, Célia Novo e João Rodrigues a disponibilidade que todos sempre manifestaram para me ajudar.
- Colegas do Departamento de Engenharia Mecânica do ISEP agradeço o bom ambiente de trabalho que me propiciaram.
- Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho, na pessoa do Professor Carlos Bernardo, o apoio e as facilidades concedidas na realização de parte do meu trabalho.

Por fim, desejo agradecer à minha mulher Arminda e aos meus filhos, Francisco e Afonso, a compreensão e paciência que sempre tiveram durante os períodos em que lhes prestei menos atenção por estar envolvido na realização deste trabalho.

ÍNDICE

Resumo v

Abstract vii

Résumé ix

Agradecimentos xi

Índice xiii

1 Introdução 3

2 Estado da Arte 9

2.1 Compósitos de matriz polimérica 9

2.2 Pré-impregnados de matriz termoplástica 14

2.2.1 Matérias primas 16

2.2.1.1 Fibras de reforço 17

2.2.1.2 Matrizes termoplásticas 18

2.3 Produção e transformação de pré-impregnados de matriz termoplástica 20

2.3.1 Processos de impregnação 22

2.3.1.1 Processos de impregnação por fusão directa do polímero 22

2.3.1.2 Impregnação baseada numa mistura íntima do polímero e das fibras 24

2.3.1.3 Processos com utilização de precursores de baixa Viscosidade 26

2.3.2 Pré-impregnados de matriz termoplástica reforçada com fibras contínuas 26

2.3.3 Transformação dos pré-impregnados de matriz termoplástica 33

2.4 Técnicas de colocação de fibras 37

2.4.1 Enrolamento filamentar com matrizes termoplásticas 38

2.4.1.1 Princípios de funcionamento 39
2.4.1.2 Sistemas de pré-aquecimento 40
2.4.1.3 Sistemas de aquecimento 40
2.4.1.4 Sistemas de consolidação local 41
2.4.1.5 Custos do enrolamento filamentar de termoendurecíveis/termoplásticos 41
2.5 Consolidação dos pré-impregnados 42
2.5.1 Consolidação de *towpregs* 42
2.5.1.1 Consolidação de *towpreg* por enrolamento filamentar 44
2.5.1.2 Consolidação dos pré-impregnados por compressão a quente 45
2.6 Objectivos do trabalho 45
3 Teoria 51
3.1 Introdução 51
3.2 Modelo de Weibull 51
3.3 Modelo de consolidação de mechas com fibras contínuas impregnadas com polímero em pó – *towpregs* 53
3.4 Teoria clássica dos laminados 59
3.4.1 Propriedades dos laminados compósitos 60
3.4.2 Propriedades da camada 65
3.4.3 Rotura dos compósitos 68
3.5 Cálculo de estruturas tubulares de enrolamento filamentar 69
4 Procedimento experimental 75
4.1 Introdução 75
4.2 Matérias-primas 76
4.2.1 Fibras de reforço utilizadas na produção de *towpregs* 76
4.2.2 Termoplástico utilizado na produção de *towpregs* 77

4.2.3 Caracterização dimensional do polipropileno em pó 78
4.2.3.1 Análise por microscopia electrónica de varrimento (SEM) 79
4.2.3.2 Ensaios com peneiros 80
4.2.4 Caracterização reológica do polipropileno 82
4.2.4.1 Técnica 82
4.2.4.2 Preparação e ensaio dos provetes 85
4.2.5 Determinação das propriedades mecânicas das matérias-primas 85
4.2.5.1 Ensaios de tracção dos provetes de polipropileno 86
4.2.5.1.1 Técnica 86
4.2.5.1.2 Preparação e ensaio dos provetes 88
4.2.5.1.3 Tratamento dos resultados 89
4.2.6 Características térmicas do polipropileno 91
4.2.6.1 Ensaios de DSC – calorimetria diferencial de varrimento 92
4.2.6.2 Análise termogravimétrica 92
4.3 Pré-impregnados 93
4.3.1 Determinação do teor de fibras nos pré-impregnados 93
4.3.1.1 Técnica 93
4.4 Compósitos 94
4.4.1 Consolidação por compressão a quente 94
4.4.1.1 Técnica 95
4.4.1.2 Molde 96
4.4.2 Ensaios de consolidação para validação do modelo teórico 98
4.4.3 Ensaios das placas em compósito 99
4.4.3.1 Ensaio de tracção 99
4.4.3.2 Ensaio de flexão em três pontos 99
4.4.3.2.1 Técnica 99
4.4.3.2.2 Preparação e ensaio dos provetes 101
4.4.4 Produção de anéis tubulares 101
4.4.4.1 Ensaio tracção de anéis tubulares (split disk) 102

4.4.4.1.1 Técnica 102
4.4.4.1.2 Ensaio de provetes e tratamento de dados 103
4.4.4.2 Ensaios de rigidez circunferencial de anéis tubulares 104
4.4.4.2.1 Técnica 104
4.4.4.2.2 Preparação e ensaio dos anéis tubulares 105
4.4.4.3 Ensaios de corte interlaminar de anéis tubulares 106
4.4.5 Determinação da fracção mássica de fibras 107
5 Equipamentos de produção e transformação de pré-impregnados de matriz termoplástica 111
5.1 Linha para produção em contínuo de *towpregs* 112
5.1.1 Unidade de armazenamento 115
5.1.2 Unidade de espalhamento das fibras 116
5.1.3 Unidade de alimentação e deposição de polímero em pó 120
5.1.4 Unidade de aquecimento do polímero 124
5.1.5 Unidade de enrolamento final 128
5.1.6 Fieira para a produção de PCT – Pre-Consolidated Tape 128
5.2 Tecnologia de enrolamento filamentar para o processamento de pré-impregnados de matriz termoplástica 129
5.2.1 Adaptação de um equipamento de enrolamento filamentar convencional ao processamento de *towpregs* 130
5.2.2 Pré-aquecimento 133
5.2.3 Aquecimento 134
5.2.4 Consolidação 135
5.2.5 Mandril aquecido 135
6 Apresentação e discussão de resultados 139
6.1 Caracterização das matérias-primas 140
6.1.1 Caracterização do PP 140
6.1.1.1 Determinação da granulometria do PP usando peneiros 140

6.1.1.2 Observação do PP no microscópio electrónico de varrimento (SEM) 145
6.1.1.3 Determinação da viscosidade do PP 146
6.1.1.4 Determinação das propriedades mecânicas do PP 148
6.1.1.5 Determinação das propriedades térmicas do PP 152
6.1.1.5.1 Ensaios no calorímetro diferencial de varrimento (DSC) 152
6.1.1.5.2 Ensaios na balança termogravimétrica (TGA) 152
6.2 Fabrico e caracterização dos pré-impregnados FV/PP 153
6.2.1 Fabrico dos pré-impregnados no equipamento desenvolvido 154
6.2.2 Determinação dos teores de fibra e polímero nos pré-impregnados 154
6.2.3 Observação dos pré-impregnados no microscópio electrónico de varrimento (SEM) 156
6.2.4 Optimização do fabrico de pré-impregnados 157
6.2.4.1 Aumento de produtividade do processo de fabrico 158
6.2.4.1.1 Influência da velocidade linear das fibras 159
6.2.4.1.2 Influência da temperatura na câmara de deposição 160
6.2.4.1.3 Influência da humidade relativa 161
6.2.4.1.4 Influência do tamanho das partículas de polímero 161
6.2.4.2 Optimização do processo em termos de propriedades mecânicas dos compósitos finais 163
6.2.4.2.1 Influência da velocidade linear das fibras 163
6.2.4.2.2 Influência das temperaturas no forno e na fieira de PCTs 165
6.2.4.2.3 Influência do tamanho das partículas de polímero 166

6.2.4.3 Janela de processamento 167

6.3 Transformação dos pré-impregnados por compressão a quente 168

6.3.1 Ensaios de consolidação por compressão a quente 169

6.3.2 Validação do modelo de consolidação desenvolvido 172

6.3.3 Influência do arranjo fibra/polímero na consolidação 173

6.3.4 Propriedades mecânicas das placas transformadas por compressão a quente 179

6.3.4.1 Determinação das propriedades das placas em flexão 180

6.3.4.2 Determinação das propriedades das placas em tracção 181

6.3.4.3 Comparação entre as propriedades mecânicas obtidas nas placas produzidas e as teoricamente previsíveis 182

6.3.4.3.1 Previsão teórica das propriedades mecânicas das placas 182

6.3.4.3.2 Comparação entre propriedades mecânicas experimentais e previstas nas placas transformadas por compressão 186

6.3.4.4 Observação ao microscópio electrónico das placas transformadas por compressão 187

6.4 Consolidação dos pré-impregnados por enrolamento filamentar 188

6.4.1 Condições de processamento dos tubos FV/PP por enrolamento filamentar 188

6.4.2 Determinação das propriedades mecânicas em tracção dos tubos através de ensaios de 'split-disk' 191

6.4.2.1 Influência das varáveis de processamento nas propriedades mecânicas dos tubos 195

6.4.2.2 Janela de processamento 197

6.4.3 Determinação da rigidez circunferencial específica em compressão diametral 197

6.4.4 Determinação da resistência ao corte interlaminar 199

6.4.5 Amostras de tubo observadas por microscopia 200

6.5 Comparação de propriedades de compósitos FV/PP com as de outros materiais de uso corrente 202

6.6 Resultados obtidos na consolidação de placas produzidas a partir de *towpreg* com aditivo 203

7 Conclusões 205

8 Sugestões para trabalhos futuros 209

Notação 211

Referências 219

Anexo I: Propriedades das matérias-primas I.1
Anexo I-1: Propriedades da fibra de vidro
Anexo I-2: Propriedades do polipropileno
Anexo II: Propriedades do *towpreg* e PCT II.1
Anexo III: Compressão a quente III.1
Anexo IV: Enrolamento filamentar IV.1
Anexo V: Dispositivos especiais V.1

CAPÍTULO I

1 Introdução

Um material compósito pode ser definido como a combinação de pelo menos dois materiais distintos, com uma interface comum [1]. Embora a definição englobe uma ampla variedade de materiais apenas se abrangem neste trabalho os compósitos de matriz polimérica, que representam a quase totalidade das aplicações comerciais. Eles têm vindo a ser cada vez mais utilizados em diferentes mercados como o aeroespacial (actualmente com taxas de incorporação de componentes em material compósito muito elevadas [2]) ou o sector automóvel [3]. Entre os compósitos de matriz polimérica, podem-se ainda distinguir os tradicionalmente mais utilizados, de matriz termoendurecível, e os de aplicação e estudo mais recente, de matriz termoplástica.

A recente aplicação de matrizes termoplásticas nos compósitos de fibras longas contribui para uma melhoria muito significativa de algumas importantes características finais destes materiais. Como principais vantagens podem-se referir, nomeadamente, o aumento da tenacidade, tolerância ao dano e durabilidade e ainda a possibilidade de reprocessamento, reciclagem e significativa redução do ciclo de fabrico. Outras vantagens incluem a eliminação das emissões de estireno para o ambiente, a implementação de ambientes de trabalho muito mais limpos e um importante alargamento da capacidade de resistência à corrosão. Ultimamente, tem-se também assistido ao desenvolvimento de novos polímeros termoplásticos de elevado desempenho [4] que apresentam um enorme potencial para aplicações mais exigentes.

Este relevante conjunto de benefícios permitem perspectivar um crescimento muito mais intenso da aplicação deste tipo de matrizes do que dos polímeros termoendurecíveis [5]. A aplicação das matrizes termoplásticas comporta, no entanto, também alguns novos desafios tecnológicos e científicos que derivam, sobretudo, dos elevados níveis de temperatura e de pressão que o seu processamento exige. De facto, apresentando os termoplásticos muito mais elevada viscosidade que os termoendurecíveis, torna-se muito mais difícil e complexo impregnar reforços longos ou contínuos com eles e, também, consolidar os compósitos finais. Por essa razão, o êxito da aplicação de compósitos de matriz termoplástico nos mercados comerciais ainda se encontra bastante dependente do desenvolvimento de novos processos de transformação e/ou da adaptação dos equipamentos actualmente usados para a produção de compósitos de matriz termoendurecível às exigências do seu processamento. Não sendo, por outro lado, bem conhecidos os fenómenos que ocorrem durante a transformação dos termoplásticos reforçados com fibras longas, torna-se ainda relevante efectuar estudos mais profundos

que permitam estabelecer os mecanismos de impregnação dos reforços e consolidação dos estratificados finais.

Este trabalho pretende dar continuidade a um trabalho de doutoramento anteriormente realizado em Portugal [6], onde se demonstrou ser possível fabricar, a baixos custos e por deposição a seco do polímero em pó, pré-impregnados de matriz termoplástica reforçada com fibras de carbono que podiam ser facilmente transformados em compósitos finais, em equipamentos convencionais para termoendurecíveis reforçados devidamente adaptados.

A partir dos conceitos então desenvolvidos, o presente estudo pretende efectivamente estender a aplicação dos termoplásticos reforçados com fibras longas aos grandes mercados comerciais correntes. Assim, optou-se por nele utilizar um reforço e uma matriz com custos mais compatíveis com as exigências desses mercados. De facto, não sendo actualmente o preço das fibras de carbono ainda compatível com as restrições económicas da procura nas aplicações comerciais e industriais de grande volume, a selecção recaiu, naturalmente, sobre o desenvolvimento de compósitos à base de polipropileno reforçado com fibras de vidro contínuas.

Com esse objectivo, começou por se desenvolver e construir um equipamento que permitisse produzir a baixo custo e em contínuo pré-impregnados de matriz termoplástica reforçada com fibras contínuas. Esta linha de produção, que se encontra já patenteada [7, 8], permite depositar termoplásticos em pó sobre mechas de fibras de reforço contínuas de forma a obter-se um pré-impregnado flexível, designado por “towpreg”, que pode ser directamente utilizado na produção de peças compósitas. Alternativamente, fazendo-se passar o *towpreg* por uma fieira aquecida, pôde-se também usar-se o equipamento para fabrico de outro tipo de pré-impregnado em fita, designado por PCT (*Pre-Coated Tape*), que se apresenta com a impregnação em estado mais avançado.

No sentido de optimizar o processo, produziram-se pré-impregnados de matriz termoplástica em diferentes condições de processamento. Variando as condições de processamento no fabrico dos dois tipos de pré-impregnados de matriz termoplástica, foi possível ajustar os parâmetros operacionais do equipamento de forma a aumentar a sua produtividade e a optimizar as propriedades mecânicas nos compósitos a serem transformados.

Numa segunda fase, adaptaram-se duas tecnologias usadas na produção de compósitos termoendurecíveis ao processamento e consolidação dos pré-impregnados previamente fabricados no equipamento desenvolvido: a compressão a quente e o enrolamento filamentar.

Por ser um processo de transformação relativamente lento e dada a sua simplicidade, a compressão a quente foi sobretudo usada para estudar os mecanismos de impregnação e consolidação que ocorrem durante a transformação dos pré-impregnados de matriz termoplástica. O processo foi monitorizado e usado para transformar, a pressão constante, os pré-impregnados em placas compósitas usando um molde aquecido, concebido de acordo com os princípios gerais dos moldes utilizados em injecção de termoplásticos. Os registos da variação do deslocamento com o tempo de compressão obtidos em

ensaios realizados a diferentes níveis de temperatura foram utilizados para validação de um modelo teórico de consolidação, também apresentado no trabalho, que relaciona os parâmetros de transformação (pressão, temperatura) com as propriedades do pré-impregnado (viscosidade e tamanho das partículas do polímero, tamanho das fibras e arranjo das fibras/polímero no material).

Embora as simulações obtidas a partir do modelo teórico tenham aproximado bem os resultados experimentais, veio a demonstrar-se que os ensaios de compressão permitiam estabelecer dois parâmetros para um novo modelo empírico bastante mais simples e capaz de permitir prever as condições de consolidação com maior rigor.

Por se tratar de uma tecnologia de processamento em série especialmente apropriada para a transformação de materiais reforçados com fibras contínuas, também se adaptou um equipamento convencional para enrolamento filamentar de compósitos de matriz termoendurecível à transformação dos pré-impregnados de matriz termoplástica fabricados. Embora a elevada rapidez com se transformam os pré-impregnados tornasse difícil a aplicação um modelo de consolidação a esta tecnologia, foi possível relacionar os parâmetros de operacionais mais relevantes do equipamento com as propriedades mecânicas obtidas nas estruturas tubulares produzidas de modo a optimizar o processo e estabelecer a sua “janela de processamento”.

Finalmente, dever-se-á ainda referir ter sido já possível implementar, com bons resultados, a nova tecnologia de enrolamento filamentar em ambiente industrial [9], melhorar as propriedades mecânicas das peças finais através da adição de aditivos ao termoplástico em pó usado para fabrico dos pré-impregnados [10] e confeccionar, a partir dos *towpregs* fabricados, tecidos aptos a serem transformados, por estampagem a quente, em peças com geometria complexa que apresentaram um comportamento mecânico muito interessante [11].

Espera-se que, embora modesto, este trabalho seja um efectivo contributo para alargar o mercado dos compósitos de matriz termoplástica reforçada com fibras longas e permita dar uma resposta mais eficaz e competitiva aos requisitos cada vez mais exigentes de uma procura onde começam a existir alguns produtos [12] em que a aplicação dos materiais e tecnologias aqui apresentados parece ser bastante interessante.

CAPÍTULO II

2 Estado da Arte

2.1 Compósitos de matriz polimérica

Com a rápida evolução tecnológica ocorrida no século XX surgiram novos materiais módulo e resistência muito mais elevados, embora estas propriedades ainda se situem algumas ordens de grandeza abaixo dos valores que podem ser teoricamente calculados a partir do estudo das forças interatómicas. Enquanto que nos materiais homogéneos o aumento da resistência se encontra normalmente associado a um indesejado aumento da sua fragilidade, os materiais compósitos possibilitam o incremento simultâneo destas duas propriedades.

Designam-se por "compósitos" os materiais constituídos por fases distintas, das quais pelo menos duas se caracterizam por terem, geralmente, propriedades mecânicas muito diferentes. O "reforço" é a fase que se caracteriza por possuir maior rigidez, dureza e resistência mecânica, sendo a outra designada por "matriz". Sendo praticamente todos os reforços actualmente usados sob forma de fibras (de vidro, carbono, aramida), é papel fundamental da matriz garantir uma adequada transmissão e repartição dos esforços aplicados pelo reforço[13-16].

Os materiais mais usados como matriz são de natureza polimérica, tanto de tipo termoplástico como termoendurecível. Os termoplásticos caracterizam-se, nomeadamente, por se poderem fundir, reprocessar e apresentarem viscosidades mais elevadas. Os termoendurecíveis, pelo contrário, não fundem e apresentam viscosidades mais baixas antes da polimerização [17-19].

Apesar de manter um crescimento significativo ao longo das duas últimas décadas, os compósitos são ainda um material relativamente recente. Representam apenas cerca de 0,5% da totalidade do mercado das matérias-primas empregues no fabrico de componentes, o qual continua a ser claramente dominado pelo aço (numa percentagem superior a 70%) [5].

Os factores chave para o desenvolvimento da indústria dos compósitos serão a melhoria do rácio custo/desempenho, o crescente uso de matrizes baseadas em polímeros termoplásticos, ambientalmente mais favoráveis, a facilidade de serem processados em geometrias complexas, facultando uma grande flexibilidade na concepção e o terem baixo peso.

De facto, esta último factor será essencial no mercado dos transportes onde as preocupações com a poupança de combustível e consequente diminuição dos níveis de poluição do ar (impacto ambiental) são consideradas fundamentais [20].

Na Figura 2.1 mostra-se a distribuição geográfica do consumo mundial destes materiais no ano de 2003. De realçar, o facto do mercado europeu ser já responsável por um consumo de cerca de 25 % da totalidade dos compósitos aplicados mundialmente naquele ano.

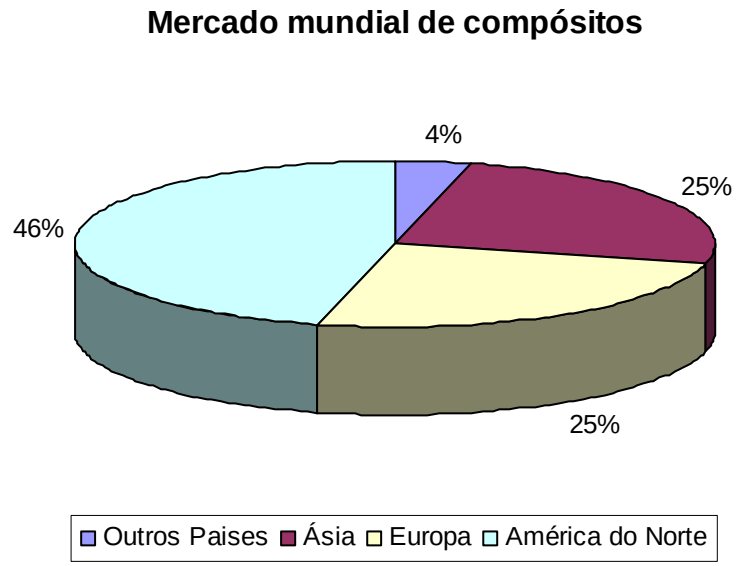


Figura 2.1 Mercado mundial de materiais compósitos em 2003 [5].

Grande parte do êxito da procura de materiais compósitos, mesmo em sectores de mercado muito distintos, deve-se ao facto deles permitirem a fácil combinação de diferentes materiais e tecnologias de fabrico. Como isso permite adequar mais convenientemente as condições de produção e características finais dos componentes em compósito às exigências específicas da aplicação a que se destinam, sectores de mercado muito diferentes tornaram-se muito mais receptivos à sua utilização. Como consequência, face às solicitações da procura, diferentes tecnologias têm vindo a ser usadas no fabrico de compósitos com características muito distintas para os sectores de mercado mais relevantes.

Como exemplo, a Figura 2.2 apresenta, esquematicamente, as principais características dos materiais compósitos que têm vindo a ser mais aplicados em três importantes sectores de mercado. Como se pode ver, enquanto a indústria automóvel procura obter materiais de custo mais baixo fabricados com cadências de produção elevadas, indústrias avançadas, como a aeroespacial, procuram essencialmente reduções de peso e de custos operacionais, aspectos que estão mais ligados com a utilização de materiais compósitos de maior desempenho. Materiais compósitos com características intermédias das referidas para os casos anteriores são mais aplicados na indústria transformadora em geral.

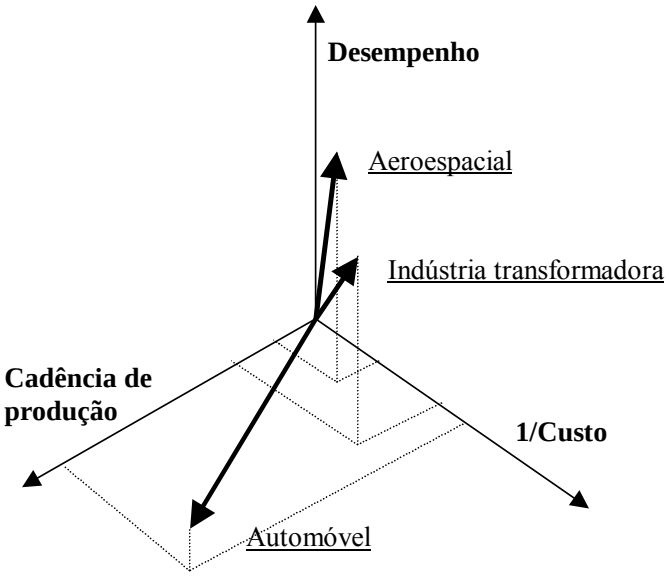


Figura 2.2 Peso relativo da cadência de produção/custo/desempenho na utilização compósitos em sectores industriais relevantes [21].

Até finais do séc. XX, os compósitos de matriz termoplástica foram sempre bastante menos utilizados em aplicações estruturais do que os de matriz termoendurecível tradicionais. A principal razão relacionava-se com a inexistência de tecnologias que permitissem impregnar convenientemente fibras longas de reforço com termoplásticos, o que conduzia à obtenção de compósitos apresentando fraca adesão fibra/matriz e, consequentemente, propriedades mecânicas mais baixas [22]. O problema era, ainda, agravado pela inexistência de pré-impregnados de suficiente qualidade para permitir fabricar estruturas compósitas com propriedades reprodutíveis [23] e que possuíssem as combinações fibra/termoplástico mais interessantes [24].

Estas dificuldades em substituir matrizes termoendurecíveis por termoplásticas nos compósitos resulta da própria natureza dos dois tipos polímero. De facto, se se considerar a necessidade da matriz se encontrar no estado líquido para que se garanta uma conveniente molhagem das fibras, facilmente se verificará que os termoplásticos apresentam, no estado fundido, viscosidades no intervalo 50-2000 Pa·s, enquanto que as resinas termoendurecíveis não ultrapassam os 50 Pa·s antes de iniciarem a reacção cura.

Tendo-se, no entanto, verificado que os requisitos de tolerância ao dano impostos em aplicações avançadas só podiam ser cumpridos com a utilização de matrizes termoplásticas [25], as tentativas de desenvolvimento de novos métodos de produção e transformação de compósitos baseados em matrizes termoplásticas redobraram-se a partir do finais do séc. XX. Em consequência, métodos mais adequados de produção de pré-impregnados de matriz termoplástica surgiram e adquiriram-se novos conhecimentos ao nível da sua transformação.

Os compósitos de matriz termoplástica, entretanto aplicados, têm vindo a comprovar apresentarem uma tenacidade e, consequentemente, comportamentos ao impacto e dano bastante superiores aos de matriz termoendurecível. Como exemplo, a Tabela 2.1 compara as propriedades finais de dois

compósitos bastante utilizados em aplicações avançadas, um de matriz termoplástica e o outro de matriz termoendurecível. Ambos apresentam o mesmo tipo e teor volúmico de fibras de reforço. Como se pode observar, embora os dois materiais apresentem propriedades mecânicas bastante similares (basicamente dominadas pelas fibras de reforço), o compósito de matriz termoplástica apresenta uma resistência ao impacto bastante superior (representada pelo valor de G_{Ic}).

Tabela 2.1 Comparação das propriedades mecânicas obtidas em compósitos carbono/PEEK e carbono/epóxido (adaptado de [26])

Propriedade	Unidade	Carbono PEEK	Carbono Epóxido
Fracção volúmica de fibras	%	62	62
Resistência à tracção	GPa	2,44	1,86
Resistência à flexão	GPa	1,50	1,66
Módulo à flexão	GPa	131	131
Resistência à compressão	GPa	1,0	1,3
G_{Ic}	Jm^{-2}	3230	260
Resistência ao corte*	MPa	117	110

* Valores obtidos com ensaios SBT-"Short Beam Test".

Para além da superior resistência ao impacto, os compósitos de matriz termoplástica apresentam também outras, não menos importantes, vantagens relativamente aos de matriz termoendurecível, como sejam: maior deformação na rotura e ductilidade, ciclos de fabrico mais curtos e maior facilidade de reciclagem, reparação e reprocessamento [27].

Tendo em vista a possibilidade de vir a reparar mais facilmente compósitos de matriz termoplástica, desenvolveram-se já técnicas e equipamentos capazes de realizar soldaduras em componentes estruturais, com comprimentos de referência que podem atingir alguns metros [28], e em aplicações avançadas [29, 30]. Técnicas de transformação, de baixo custo, semelhantes à termoformação, também têm vindo a ser testadas no reprocessamento destes materiais [31].

À medida que pré-impregnados de matriz termoplástica de melhor qualidade e custo mais acessível foram surgindo no mercado, deu-se também o aparecimento de tecnologias de transformação mais rentáveis que permitiam fabricar os componentes finais que a indústria tanto desejava. Foram, assim, sendo ultrapassadas algumas das dificuldades que o fabrico de componentes a partir de pré-impregnados de matriz termoplástica apresentava relativamente aos seus congéneres de matriz termoendurecível, por terem um ciclo de transformação mais complexo com etapas de aquecimento, pressão e arrefecimento bastante mais exigentes.

A Tabela 2.2 compara, qualitativamente, as propriedades de transformação mais relevantes dos pré-impregnados de matriz termoplástica e termoendurecível mencionados anteriormente na Tabela

2.1. Como se verifica, embora as condições de armazenamento sejam mais desfavoráveis para o pré-impregnado de matriz termoendurecível (epóxido), torna-se bastante mais difícil transformar o seu congénere de matriz termoplástica (PEEK) por este apresentar viscosidade muito mais elevada e um fluxo de resina mais baixo.

Tabela 2.2 Comparação de pré-impregnados com matriz termoplástica e termoendurecível [32]

Propriedade	**Fibras de carbono com PEEK (termoplástico)**	**Fibras de carbono com epóxido (termoendurecível)**
Viscosidade	Muito elevada	Baixa a elevada
Fluxo de resina	Baixo	Elevado
Teor de solventes residuais	Baixo	Baixo a elevado
Manuseamento	Muito rígido	Flexível a mole
Flexibilidade (sem aquecimento)	Má	Boa
Condições de armazenamento	Sem condições particulares	Arca frigorífica
Armazenagem	Sem limitações	Limitada

Contudo, é hoje consensual afirmar-se que as vantagens decorrentes da aplicação de compósitos de matriz termoplástica superam largamente todos os inconvenientes descritos. A elevada taxa de crescimento que o mercado destes compósitos apresenta actualmente (8.0 % ao ano), mais do triplo da dos termoendurecíveis, é o melhor comprovativo desse facto. Na Europa, a Alemanha, França, Itália, Reino Unido e Espanha representam cerca de 80 % do mercado dos compósitos.

Como se mostra na Figura 2.3, estima-se que em 2006 os compósitos termoplásticos representem já cerca de 28 % do total de compósitos consumidos no Reino Unido.

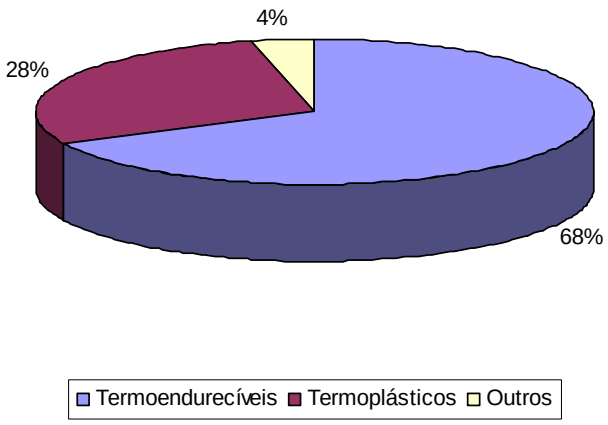


Figura 2.3 Mercado do Reino Unido de compósitos de matriz termoplástica e termoendurecível [33].

Embora os compósitos de fibras curtas (SFRT – Short Fibre Reinforced Thermoplastic) continuem a ocupar grande parte do mercado, a intensificação da procura de termoplásticos reforçados com fibras longas (LFRT -– Long Fibre Reinforced Thermoplastic), por sectores de mercado de grande consumo, é um dos factores que mais tem contribuído para a elevada taxa de crescimento referida. Bom exemplo disso, é a uma fortíssima cota de mercado que os GMT's (Glass Mat reinforced Thermoplastics) e os LFT's (Long Fibre Thermoplastics) têm actualmente no sector automóvel [34].
Embora em muito menor escala [35-37], a aplicação de compósitos termoplásticos reforçados com fibras contínuas (CFRT – Continuous Fibre Reinforced Thermoplastic) e de compósitos termoplásticos reforçados com fibras longas (LFRT – Long Fibre Reinforced Thermoplastic) também têm estado em pleno crescimento em mercados avançados, como o sector aeronáutico [38, 39].

2.2 Pré-impregnados de matriz termoplástica

Como atrás se referiu, os pré-impregnados de matriz termoplástica classificam-se, de acordo com o comprimento característico das fibras de reforço que utilizam, em três grandes grupos: pré-impregnados de fibras curtas (SFRT's), de fibras longas (LFRT's) e de fibras contínuas (CFRT's).

Os pré-impregnados de fibras curtas (SFRP's) têm substituído em muitas aplicações, com vantagem, os termoplásticos não reforçados por apresentarem propriedades mecânicas muito mais atractivas que estes (duas a três vezes superiores) e custos relativamente baixos [40-44]. São normalmente produzidos na forma de grânulos, obtidos a partir da mistura das fibras com termoplástico numa extrusora. Este processo de produção, embora económico, como ocasiona forte degradação e quebra de fibras apenas permite obter grânulos com fibras com alguns milímetros de comprimento [45].

Os pré-impregnados SFRP's são normalmente transformados pelos habituais métodos de fabrico dos termoplásticos [46], nomeadamente injecção (grânulos com comprimentos de fibras inferior a 1,25 mm) e termoformação (grânulos com comprimento de fibras de alguns milímetros) [45].

Os LFRT's são pré-impregnados que apresentam, tipicamente, comprimentos de fibras superiores a 6 mm. Na sua produção, a co-extrusão ou a pultrusão são técnicas normalmente empregues na impregnação das mechas de fibras com polímero que, sendo seguidamente cortadas no comprimento desejado, dão origem a grânulos cilíndricos alongados, designados no idioma anglo-saxónico por "pellets". Por ocasionarem muito menor degradação das fibras que os métodos de produção dos SFRT, estes processos permitem obter pré-impregnados com propriedades mecânicas bastante superiores, que se encontram a ganhar cotas de mercado cada vez maiores [20, 47].

Os LFRT´s são normalmente transformados por injecção ou compressão a quente [48]. Presentemente, encontram-se em desenvolvimento processos de transformação de LFRT's mais económicos [49-51].

Por apresentarem comportamento anisotrópico acentuado, os compósitos obtidos a partir de pré-impregnados LFRT têm vindo a ser objecto de estudos mais profundos [52].

A Tabela 2.3 permite comparar o desempenho mecânico de compósitos obtidos a partir de pré-impregnados SRFT e LRFT. Como se observa, o compósito LFRT apresenta propriedades mecânicas muito superiores às do SFRT.

Tabela 2.3 Propriedades típicas de compósitos LFRT e SFRT (adaptado de [51])

Material (PP reforçado com fibras de vidro)	**Processo**	**Resistência à flexão** (MPa)	**Módulo à flexão** (GPa)	**Resistência à tracção** (MPa)	**Módulo à tracção** (GPa)	**Comprimento das fibras após transformação** (mm)
Pré-impregnado SFRT	injecção	-	5,5	77	4,1	0,4
Pré-impregnado LFRT (fibras com 12 mm de comprimento)	injecção	165	7,0	100	7,2	4,0
Pré-impregnado LFRT (fibras com 25 mm de comprimento de fibras	compressão	137	4,8	98	4,8	22

Embora tenham vindo apenas a ser estudados recentemente [53], no mercado já existe uma interessante variedade de pré-impregnados de matriz termoplástica reforçada com fibras contínuas (CFRT). Na Tabela 2.4 apresentam-se as propriedades genéricas de alguns CFRTs disponíveis comercialmente.

Tabela 2.4 Propriedades típicas de alguns pré-impregnados de fibras contínuas comerciais [54]

Propriedade	**Unidade**	**PP vidro E**	**PP carbono**	**Nylon 6 vidro E**	**Nylon 6 carbono**	**PEEK vidro S2**	**PEEK carbono**
Volume de fibras	%	48	50	51	51	53	53
Peso de polímero	%	28	34	30	38	32	40
Peso específico	gcm^{-3}	1,68	1,34	1,83	1,45	1,94	1,56
Temperatura de processamento	ºC	190-230		250-280		370-390	

Os CRFT podem-se classificar, de acordo com a flexibilidade que apresentam, em duas grandes categorias: i) pré-impregnados flexíveis ou com impregnação parcial, caracterizados por não apresentarem as fibras totalmente impregnadas, e ii) pré-impregnados semi-rígidos ou com impregnação total, de menor flexibilidade, que se apresentam com o reforço completamente impregnado. Enquanto que nos pré-impregnados flexíveis a impregnação total do reforço se efectua apenas no decurso da sua posterior transformação, em simultâneo com a consolidação por acção da temperatura e pressão a que o material é submetido, no segundo caso, encontrando-se o reforço já

totalmente impregnado, a transformação só é usada para se obter a forma que se pretende para o componente final, por consolidação de um empilhamento de camadas de pré-impregnado.

São exemplos típicos de pré-impregnados com impregnação parcial, as mechas de fibras impregnadas com gotas de termoplástico em pó (normalmente designadas por *towpregs*), as mechas constituídas por filamentos de termoplástico e reforço dispostos paralelamente (*commingled fibres*), as misturas de mechas de reforço com termoplástico em pó embebidas numa bainha de termoplástico (FIT) e ainda os tecidos eventualmente obtidos a partir destes produtos. Os pré-impregnados com impregnação total, que tal como os seus congéneres de matriz termoendurecível são habitualmente designados por *prepregs* na língua anglo-saxónica, encontram-se comercialmente na forma de placas, chapas laminadas, fitas ou bandas e barras [54-62].

Os *towpregs*, os *commingled fibres* e os *FIT* são normalmente transformados por pultrusão ou enrolamento filamentar e podem-se usar quer a compressão a quente como a estampagem na produção de componentes a partir dos tecidos flexíveis deles obtidos.

Os *prepregs* em chapa e fita são, por sua vez, normalmente processados por compressão a quente, estampagem ou pultrusão.

2.2.1 Matérias primas

As fibras de vidro, carbono e aramidas são os reforços habitualmente usados em todos os compósitos de matriz polimérica [63]. Enquanto as fibras de vidro são francamente mais utilizadas por apresentarem uma razão desempenho/custo bastante mais competitivo que as suas congéneres, as fibras de carbono empregam-se, sobretudo, nas aplicações avançadas que exigem rigidez elevada. Por sua vez, as fibras aramidas usam-se, com vantagem e de forma muito mais restrita, em aplicações com elevada exigência do ponto de vista de resistência ao impacto e abrasão.

Uma gama muito mais vasta de termoplásticos é, por sua vez, utilizada nos pré-impregnados de matriz termoplástica. O termoplástico a usar encontra-se muito mais dependente dos requisitos exigidos aos componentes finais que se pretendam fabricar. O custo e os desempenhos térmico e mecânico são as características que mais condicionam a escolha do polímero a usar em cada aplicação específica. Enquanto que as matrizes termoplásticas de baixo custo, como o polipropileno (PP), são sobretudo usadas em aplicações comerciais, as mais caras e que apresentam melhores propriedades mecânicas e térmicas, como a poli-eter-eter-cetona (PEEK), são empregues em aplicações mais exigentes.

2.2.1.1 Fibras de reforço

As fibras de vidro são o reforço mais utilizado nos materiais compósitos. São essencialmente constituídas por silício, ao qual se associam diferentes óxidos que facilitam a fusão do vidro de forma a permitir a sua passagem pelas fieiras onde se fabricam os filamentos. Entre as suas características mais importantes salienta-se a excelente aderência fibra/matriz, boas propriedades dieléctricas e uma interessante relação "desempenho mecânico/custo" [64].

As fibras de carbono são muito menos usadas que as de vidro. Embora sejam bastante mais rígidas (três a sete vezes mais) são também muito mais caras (cerca de dez a quinze vezes mais), pelo que são geralmente apenas utilizadas em componentes estruturais exigindo módulo muito elevado associado com baixo peso (elevado módulo específico). As fibras de carbono mais utilizadas fabricam-se a partir de fibras precursoras de Poliacrilonitrilo (PAN) ou de resíduos da distilação da petróleo convenientemente tratados (*Pitch*). As fibras PAN apresentam, normalmente, uma boa resistência mecânica e elevada adesão "fibra/matriz", enquanto que as fibras *Pitch* exibem um módulo mais elevado [45].

O baixo coeficiente de dilatação térmica e a boa condutibilidade eléctrica e térmica que as fibras de carbono apresentam face às suas congéneres, de vidro e aramida, também faz com que elas sejam, muitas vezes, usadas no fabrico de estruturas requerendo uma elevada estabilidade dimensional e/ou exijam condução de electricidade e/ou calor. Para além do seu elevado preço, a sua menor resistência ao choque e a possibilidade de sofrerem corrosão galvânica no contacto com metais são as principais desvantagens apontadas às fibras de carbono.

As fibras aramidas são ainda menos empregues que as fibras de vidro e de carbono. Trata-se de fibras poliméricas, onde as cadeias aromáticas poliamida que as constituem se apresentam fortemente orientadas por terem sido sujeitas, simultaneamente, a tratamentos térmicos e de estiramento. Apresentando elevada resistência específica à tracção, ao impacto e à abrasão são sobretudo utilizadas em pequenos "nichos" de mercado dedicados ao fabrico de peças especialmente exigentes do ponto de vista destas propriedades, como sejam, por exemplo, os capacetes ou outros componentes à prova de bala. A sua baixa resistência à compressão e à exposição aos raios ultra-violetas, a dificuldade com que podem ser maquinadas, a fraca aderência às matrizes poliméricas (especialmente, no caso das termoplásticas) e, sobretudo, o seu elevado preço, têm limitado significativamente a sua aplicação.

A Tabela 2.5 compara as fibras de reforço acima mencionadas do ponto de vista das suas propriedades mais relevantes.

Tabela 2.5 Propriedades típicas das fibras de reforço [45, 64-67]

Propriedade	Unidade	Fibras de reforço					
		Vidro			Carbono		Aramida
		E	S	R	Pitch	PAN	Kevlar 29
Densidade	-	2,56	2,49	2,58	2,0	1,8	1,44
Calor específico	kJ/kg·K	0,9	0,73	-	-	-	1,1
Tensão de rotura*	GPa	3,6	4,5	4,4	1,5	2,8	2,8
Módulo*	GPa	76	86	85	380	270	62
Coeficiente de expansão térmica*	10^{-6}/ºC	4,9			-1,3	-0,6	-2,0
Condutibilidade térmica*	W/m·K	1,04			7-28	7-10	-
Tensão de rotura específica*	KNm/kg	1400	1800	1700	750	1555	1944
Módulo específico*	MNm/kg	29,6	34,5	32,9	190	150	43,0
Diâmetro das fibras	μm	3-20	8-13	5-24	10-11	7,5	12

* Propriedades medidas na direcção axial das fibras de reforço.

2.2.1.2 Matrizes termoplásticas

Os polímeros mais utilizados nos pré-impregnados de matriz termoplástica são os que melhor têm penetrado nos mercados comerciais de grande consumo por apresentarem uma relação "desempenho mecânico/custo" atraente. Destacam-se, neste âmbito, a poliamida (PA), o polipropileno (PP), o poliéster termoplástico (PET) e o policarbonato (PC) [68].

As propriedades térmicas do termoplástico são também, muitas vezes, determinantes para a selecção da matriz a utilizar no pré-impregnado, dada a forte influência que elas têm, não só no posterior desempenho dos compósitos à temperatura de serviço, mas também, na facilidade com que eles podem ser processados. É o caso das aplicações mais avançadas e muito exigentes do ponto de vista de desempenho à temperatura, onde geralmente se utilizam termoplásticos mais caros e com maior resistência à temperatura, como sejam, a poli-eter-imida (PEI), a polisulfona (PSU), o polifenileno sulfito (PPS) e a poli-eter-eter-cetona (PEEK).

A Tabela 2.6 apresenta as propriedades típicas dos termoplásticos mais usados em materiais compósitos. Na tabela, o preço de cada polímero é definido com base num preço para o polipropileno igual à unidade.

Tabela 2.6 Propriedades típicas dos termoplásticos mais usados em compósitos [69-72]

Propriedade	Unidade	Termoplástico					
		ABS	**Nylon 66**	**PEEK**	**PP**	**PC**	**PET**
Densidade	-	1,04	1,14	1,3	0,905	1,15	1,36
Calor específico	kJ/kg·K	1,3	1,7	-	2,0	1,2	1,0
Tensão de rotura	MPa	38	70	62	33	65	75
Módulo à flexão	GPa	2,2	2,8	3,8	1,5	2,8	3
Deformação na rotura	%	8	60	4	150	100	70
Preço	-	2,1	3,9	42	1	4,2	3,0
Condutibilidade térmica	W/m·K	0,25	0,24	-	0,20	0,2	0,2
Temperatura de processamento	ºC	252	260	385	204	270	260-310
Temperatura de serviço	ºC	60-105	65-177	177-315	120	120	80-120

***** Preço com base num preço para o PP igual à unidade.

Tradicionalmente, a poliamida é o termoplástico mais utilizado nos materiais compósitos apesar do seu preço ser mais elevado que o do PP. Isto deve-se, sobretudo, à sua aplicação em peças injectadas para um mercado de tão grande consumo, como é o da indústria automóvel. Trata-se de uma das indústrias pioneiras na aplicação dos termoplásticos reforçados com fibras curtas. Como na altura a extrusão era, quase exclusivamente, o único método de produção de termoplásticos reforçados, as peças finais apresentavam fibras de reforço com comprimentos muito pequeno, o que se tornou decisivo para a maior utilização das poliamidas neste mercado.

De facto, as poliamidas apresentavam propriedades mecânicas superiores às do polipropileno e as características mecânicas da matriz tinham um contributo muito mais decisivo para o desempenho mecânico nos compósitos reforçados com fibras curtas do que nos com fibras longas. A melhor adesão da poliamida às fibras de reforço, era outra importante justificação para a sua aplicação porque permitia garantir uma superior transferência de cargas entre a matriz e o reforço. Nos compósitos reforçados com fibras muito curtas pode-se, muito mais facilmente, atingir o denominado "comprimento crítico" das fibras, isto é, o menor comprimento que as fibras necessitam ter para que se garanta uma efectiva transferência dos esforços mecânicos entre a matriz e as fibras. De facto, podendo o comprimento crítico das fibras, ℓ_c, ser calculado por $\ell_c = (\sigma_f \cdot d)/(2 \cdot \tau)$, sendo σ_f, d e τ, respectivamente, a tensão de rotura e diâmetro das fibras e a tensão de corte na interface fibra/matriz, torna-se evidente que o comprimento crítico das fibras decresce proporcionalmente com a adesão interfacial fibra/matriz. Para compósitos com fibras especialmente curtas tornava-se, portanto, mais crítica escolher uma matriz com melhor adesão interfacial àquelas, como era o caso das poliamidas.

Com o desenvolvimento de métodos de impregnação mais eficientes e a consequente utilização de fibras mais longas, o consumo de polipropileno (PP) tem vindo a aumentar consideravelmente nos últimos anos. Trata-se de um material com a resistência mecânica, rigidez e desempenho à temperatura que se adequam bem à grande maioria das aplicações comerciais de grande consumo. Destacam-se ainda a suas excelentes propriedades de resistência à fadiga, isolamento eléctrico e resistência química, muito embora seja atacado por agentes oxidantes fortes. O baixo preço do PP e a facilidade com que se pode processar pelas diferentes tecnologias de transformação dos termoplásticos (injecção, extrusão, moldação-sopro, moldação rotacional e termoformação) também tornam este polímero muito competitivo [73, 74].

Este facto, torna-se evidente quando se restringe o consumo de polímeros ao mercado dos compósitos de matriz termoplástica reforçada com fibras longas (LFRT's). Como mostra a Figura 2.4, o polipropileno é de longe o material mais utilizado com mais de metade (56 %) da quota de mercado.

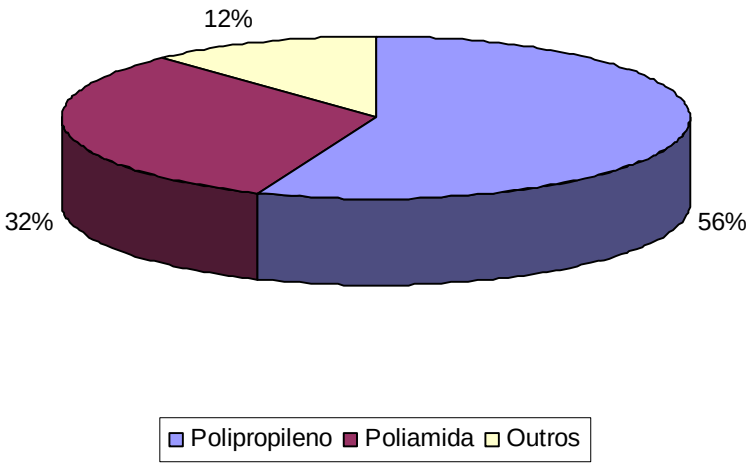


Figura 2.4 Mercado de compósitos termoplásticos de fibras longas, por polímero [75].

Deve-se finalmente referir, que os tradicionais problemas relacionados com a fraca adesão do PP às fibras de vidro têm vindo a ser resolvidos, com sucesso, com recurso à utilização de solventes, aditivos e de fibras com tratamentos superficiais especiais [76, 77] que permitem melhorar o desempenho mecânico do compósito final [78].

2.3 Produção e transformação de pré-impregnados de matriz termoplástica

O comprimento a impregnar, pressão a aplicar, viscosidade do polímero e geometria e disposição espacial das fibras são as principais factores a ter em conta para se garantir uma adequada e completa

impregnação do reforço por um polímero. De facto, a equação de Darcy [76, 79] permite calcular a velocidade de impregnação (numa só direcção de impregnação), como (Figura 2.5):

$$u_p = \frac{dx}{dt} = \frac{K}{\eta}\frac{dP}{dx} \tag{2.1}$$

onde u_p é a velocidade do fluxo de polímero, K é a permeabilidade das fibras, η a viscosidade do polímero e $\frac{dP}{dx}$ o gradiente de pressão.

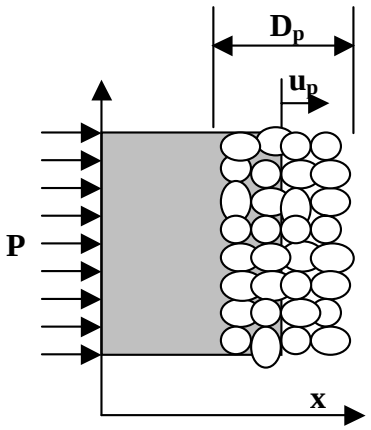


Figura 2.5 Impregnação de fibras por um termoplástico, sob acção de pressão exterior [79].

Considerando-se constante o gradiente de pressão, $\frac{P}{x}$, pode-se integrar a Equação 2.1 com as condições fronteira apropriadas, obtendo-se o tempo necessário para garantir a impregnação completa do reforço, t_{imp}, através de:

$$t_{imp} = \frac{\eta D_p^{\,2}}{2KP} \tag{2.2}$$

A equação anterior demonstra que o comprimento a impregnar, D_p, é o factor que mais afecta o fenómeno, dado o tempo de impregnação aumentar proporcionalmente com o quadrado do seu valor. Esta é a principal razão porque se tenta minimizar essa distância na maioria das técnicas de produção de pré-impregnados de matriz termoplástica recentemente desenvolvidas.

Esta ideia está, por exemplo, na base do desenvolvimento dos chamados pré-impregnados flexíveis (*towpregs, commingled fibres,* FIT*)* onde polímero e fibras são colocados em contacto tão íntimo que se torna possível efectuar a impregnação completa do reforço, graças à curta distância que o fluxo de polímero tem de percorrer, durante a subsequente transformação dos pré-impregnados em peças finais. Os pré-impregnados flexíveis têm ainda a vantagem de poderem ser tecidos antes da sua transformação final em compósitos [80, 81].

Como também se pode observar pela Equação 2.2, a permeabilidade, a viscosidade do polímero e a pressão aplicada são outros factores a ter em conta durante a impregnação das fibras. A permeabilidade depende fundamentalmente do diâmetro das fibras (e portanto, na prática, do tipo de fibras) e da sua disposição espacial. Quanto maior ela for, menor será a dificuldade de impregnação. É, por essa razão, que se torna mais fácil impregnar as mechas de fibra na sua direcção longitudinal que na transversal.

Quanto menor for a viscosidade do fundido mais fácil se torna impregnar o reforço. Sendo a viscosidade do polímero essencialmente determinada pela temperatura a que ele se encontra, o êxito do processo de impregnação está fortemente dependente dum correcto estabelecimento da temperatura a que o processo se realiza.

Verifica-se, finalmente, que o tempo de impregnação é inversamente proporcional à pressão aplicada. Assim, a pressão a aplicar também deve ser convenientemente escolhida por forma a que a impregnação do reforço se efectue no tempo desejado. Como o tempo disponível para a impregnação é, muitas vezes, imposto pelo próprio método de impregnação usado, quanto maior for a distância de impregnação e menores forem a viscosidade do polímero (ou maior for a sua temperatura) e a permeabilidade, maior deverá ser a pressão a aplicar.

2.3.1 Processos de impregnação

Os métodos actuais de produção de pré-impregnados de matriz termoplástica reforçada com fibras, utilizam três tipos de processos de impregnação [76]:

- Processos de impregnação baseados na fusão directa do polímero;
- Processos de impregnação baseados numa mistura íntima do polímero e das fibras;
- Processos de impregnação baseados em precursores de baixa viscosidade

2.3.1.1 Processos de impregnação por fusão directa do polímero

A extrusão (Fig. 2.6) foi o primeiro processo utilizado para impregnar fibras de reforço com termoplásticos. Este processo que ainda hoje é bastante usado, sendo demasiado agressivo para as fibras, apenas permite a obtenção de grânulos de termoplástico reforçado com fibras curtas destinados a serem posteriormente processados por injecção. As peças reforçadas com fibras curtas injectadas a partir destes grânulos, embora apresentam propriedades mecânicas substancialmente superiores às das de termoplástico não reforçado, têm desempenho muito inferior ao dos termoplásticos reforçados com fibras longas [16, 82-84], nomeadamente: menor resistência mecânica, ao impacto e à temperatura e pior rigidez, estabilidade dimensional e comportamento à fadiga e fluência [85].

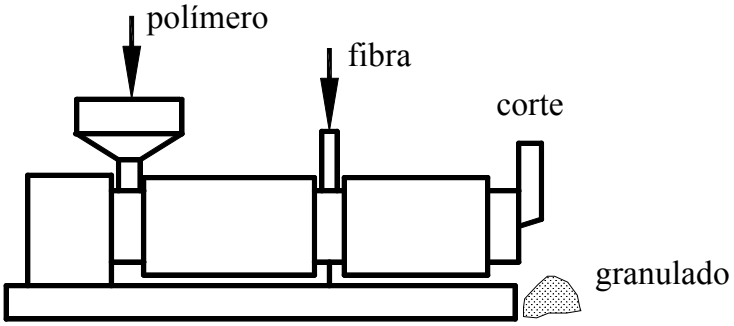


Figura 2.6 Extrusão de grânulos de termoplástico reforçado com fibras curtas [76, 83].

De facto, os elevados esforços de corte introduzidos por este processo de impregnação resultam numa forte quebra, perda de integridade e degradação das fibras.

Mais tarde, na tentativa de ultrapassar estas limitações, a co-extrusão passou a ser utilizada na produção de grânulos reforçados com fibras (Fig. 2.7). Como a tecnologia permitia que as mechas de fibras não passassem pela extrusora obtinham-se grânulos com fibras mais longas a partir do corte das mechas pré-impregnadas obtidas [86]. Tornava-se, assim, também possível, como se abordará mais adiante no sub-capítulo 2.3.2 deste texto, produzir mechas pré-impregnadas com fibras contínuas.

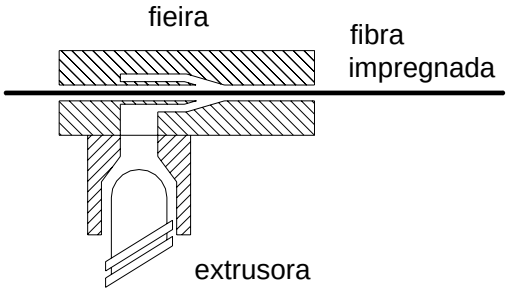


Figura 2.7 Co-extrusão de grânulos reforçados com fibras curtas para injecção [79].

No entanto, a co-extrusão também não permite impregnar de forma conveniente e homogénea as fibras existentes no interior da mechas pelo que a impregnação completa das fibras apenas é conseguida no próprio processo de injecção. Para evitar este inconveniente, começou-se, mais recentemente, a utilizar outra tecnologia, designada por *pultrusão em contínuo,* que permite obter grânulos alongados ("*pellets*"), de muito maior qualidade, onde as fibras de reforço com tamanhos variando entre os 1 mm e os 11 mm se mantêm praticamente intactas [85, 87]. Neste processo, semelhante à pultrusão, conjuntos de mechas de fibras passam por um banho de termoplástico fundido munido de um conjunto de pinos que permitem, através de uma adequada separação de filamentos das mechas, garantir uma impregnação completa. O produto final é um pré-impregnado de matriz termoplástica reforçada com fibras contínuas do qual se pode obter, por corte, grânulos com variados comprimentos de fibras (*pellets*) destinados à transformação por injecção ou compressão a quente.

Por fim, existe ainda um processo de impregnação baseado na fusão directa do polímero que se utiliza na produção de GMT's (Fig. 2.8).

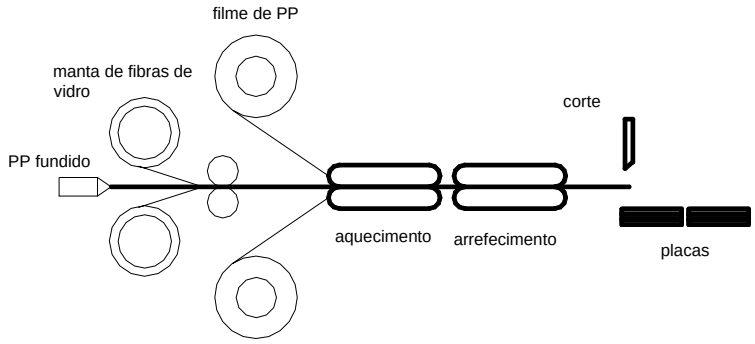


Figura 2.8 Produção de GMT's por impregnação baseada no polímero fundido (adaptado de 79).

Neste último processo, estratificam-se camadas de mantas de fibras de vidro, de polipropileno em filme e de polipropileno fundido, sendo, depois, o conjunto aquecido e levemente prensado. No final, procede-se ao arrefecimento e corte de placas de GMT destinadas a serem posteriormente estampadas.

2.3.1.2 Impregnação baseada numa mistura íntima do polímero e das fibras

Estes processos não conduzem à total impregnação das fibras mas colocam o termoplástico e as fibras tão próximos entre si, que a impregnação e a consolidação se podem facilmente efectuar totalmente e, em simultâneo, durante a transformação final.

Sendo os processos usados na produção de pré-impregnados reforçados com fibras contínuas tratados, com maior detalhe no sub-capítulo 2.3.2 do presente texto, faz-se, de seguida, apenas uma breve descrição das restantes tecnologias que se baseiam na mistura íntima do polímero e das fibras.

O empilhamento alternado de filmes de termoplástico e tecidos de fibras de reforço é o método há mais tempo utilizado para fabrico de pré-impregnados de matriz termoplástica. A produção destes pré-impregnados que se destinam a ser, posteriormente, transformados por compressão, é lenta por ser muito difícil impregnar transversalmente as fibras [76, 83]. Isso impede que o processo seja utilizado comercialmente e sirva apenas para produzir amostras para estudos laboratoriais.

Como alternativa, os tecidos híbridos que alternam fibras de reforço e de matriz termoplástica (Fig. 2.9), permitem minimizar os tempos de transformação. Mesmo assim, não é fácil atingir a impregnação completa uma vez que esta exige que, durante a transformação, também se verifique um importante escoamento de polímero na direcção transversal às fibras [83].

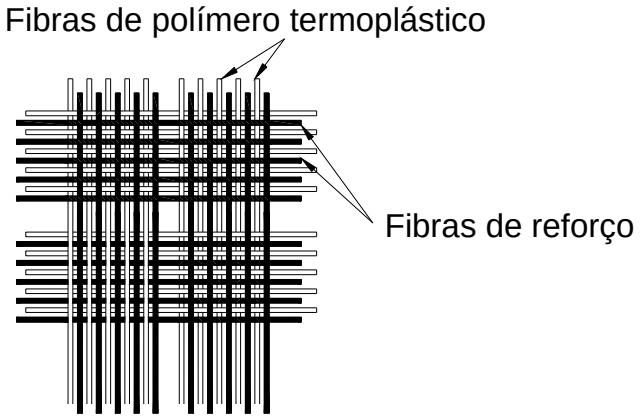


Figura 2.9 Tecido equilibrado de fibras de reforço e polímero termoplástico [83].

Um importante processo patenteado para produção de GMT's (processo RADLITE), alternativo ao baseado na fusão directa do termoplástico que foi referido no ponto anterior, também recorre à utilização do polímero em pó como se pode ver na Figura 2.10.

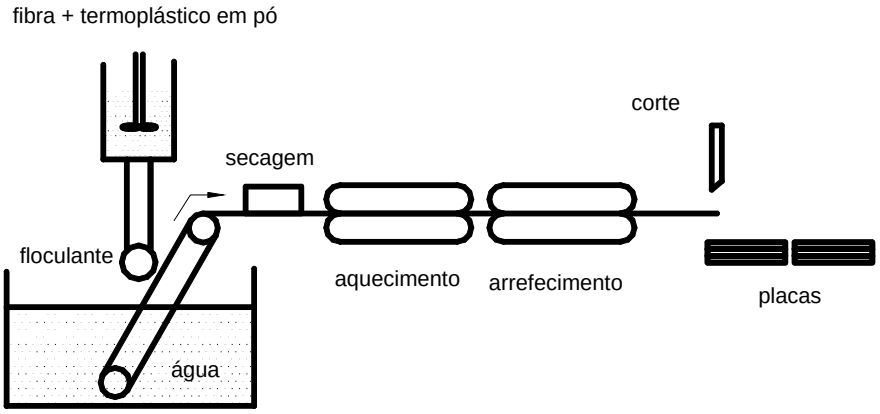


Figura 2.10 Processo RADLITE para a produção de GMT's (adaptado de 79).

Neste processo, o termoplástico em pó e fibras de vidro são dispersas numa solução aquosa. Este composto é depositado sobre uma correia porosa, que se encontra em movimento contínuo e, onde a componente aquosa é removida por vácuo. Depois de seco, o material passa por uma estação onde é aquecido e simultaneamente sujeito a uma pressão moderada. Finalmente, o pré-consolidado é arrefecido e cortado em placas com o tamanho desejado.

2.3.1.3 Processos com utilização de precursores de baixa viscosidade

Podem conseguir-se melhorias significativas na impregnação das fibras de reforço recorrendo à diminuição da viscosidade do termoplástico, nomeadamente, através da utilização, na fase da impregnação, de um polímero com baixo peso molecular. O peso molecular do polímero é, posteriormente, aumentado por extensão das suas cadeias. Alguns termoplásticos, como o PPS, podem utilizar este método porque têm um peso molecular susceptível de ser aumentado com o aumento da temperatura [76]. No caso do PEEK, foi possível impregnar fibras de carbono com um precursor de baixa viscosidade e fazer aumentar o seu peso molecular através da reacção com um agente químico aplicado na superfície das fibras.

Outro processo, mais simples, de diminuir a viscosidade dos termoplásticos é a adição de solventes. Tal como para os pré-impregnados de matriz termoendurecível, este processo é usado para facilitar a impregnação das fibras. Depois da impregnação, o solvente tem de ser completamente removido, para que não se origine formação de vazios durante o processo de consolidação do compósito. A utilização destes processos tem sido restringida devido aos potencial perigo que a utilização de solventes pode representar para a saúde e aos problemas encontrados em conseguir dissolver a grande maioria dos polímeros que se pretende utilizar nos pré-impregnados [83].

O recurso à utilização de plasticizantes permitiu, também, produzir pré-impregnados à base de PPS e PEEK [88, 89]. No entanto, este processo não tem sido explorado comercialmente devido a dificuldades encontradas em remover, posteriormente, os plasticizantes devido à limitada volatilidade que eles possuem.

2.3.2 Pré-impregnados de matriz termoplástica reforçada com fibras contínuas

Existem quatro técnicas diferentes para produção de pré-impregnados de matriz termoplástica reforçada com fibras contínuas, a saber [23]: i) utilização do termoplástico em suspensão líquida, ii) utilização do termoplástico fundido, iii) mistura íntima de fibras termoplásticas e de reforço, iv) mistura íntima do polímero em pó com as fibras de reforço.

As suspensões líquidas são, normalmente, formadas por soluções aquosas de termoplástico em pó, podendo conter aditivos para melhorar a adesão fibra/polímero [90]. O tamanho das partículas termoplásticas e a sua concentração na suspensão aquosa são os dois parâmetros mais importantes do processo [91].

O processo (Fig. 2.11) inicia-se com o desenrolamento das mechas de fibra e sua passagem por um banho de impregnação contendo uma suspensão aquosa do polímero em pó agitada mecanicamente. Em seguida, as mechas já impregnadas, após passarem por uma câmara de secagem, atravessam um

forno com temperatura controlada para que se efectue, em definitivo a adesão do polímero às fibras. Por fim, o pré-impregnado é enrolado em bobinas.

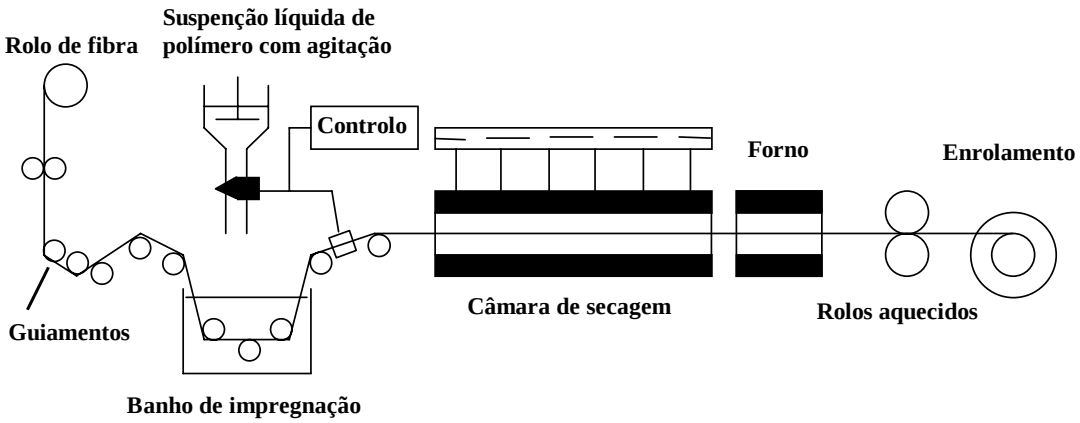


Figura 2.11 Impregnação das fibras por suspensões líquidas (adaptado de [91]).

O conjunto pré-impregnado de mechas contínuas resultante denomina-se *towpreg* (Fig. 2.12), e é constituído por fibras contínuas de reforço contendo termoplástico em pó nos seus interstícios. A proximidade entre as partículas de polímero e as fibras permite reduzir consideravelmente a distância (e portanto o tempo) a percorrer pelo fluxo de termoplástico para que se atinja uma completa impregnação do material.

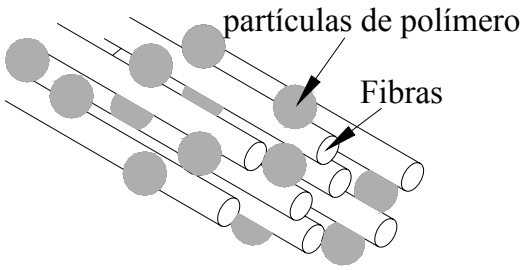


Figura 2.12 Esquema do pré-impregnado *towpreg*.

Se se fizer passar o *towpreg* produzido por um módulo constituído por dois rolos aquecidos antes da operação de enrolamento final, pode produzir-se numa banda completamente ou quase completamente pré-impregnada.

Utilizam-se normalmente duas tecnologias para a efectuar a impregnação de fibras de reforço contínuas com termoplásticos fundidos. Como já foi referido no ponto 2.3.1.1, uma das tecnologias é a co-extrusão, onde uma extrusora é usada para injectar o termoplástico para uma fieira onde passam as fibras de reforço. Inicialmente, o processo era apenas utilizado no fabrico de pré-impregnados de fibras curtas com uma insuficiente impregnação das fibras que se encontravam no interior da mechas [76, 79, 83]. Mais recentemente [92], um processo baseado nos mesmos princípios (DRIFT – Direct ReInforcement Fabrication Technology) permite obter pré-impregnados de fibras contínuas completamente impregnadas a elevadas velocidades de fabrico (Fig. 2.13).

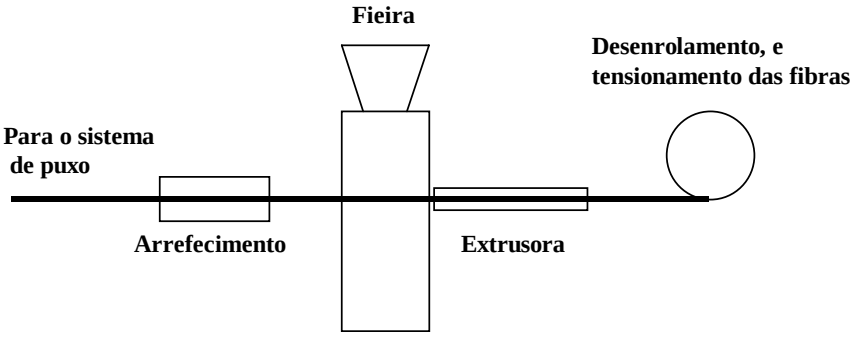


Figura 2.13 Esquema do processo DRIFT (adaptado de [92]).

Na outra tecnologia, que pelas sua semelhança com a pultrusão se designa por *pultrusão em contínuo*, faz-se passar as mechas de fibras por um banho de termoplástico fundido. São empregues conjuntos de rolos cilíndricos (que podem ser aquecidos) para separar os filamentos que constituem as mechas de fibras e melhorar a impregnação (Figura 2.14). No final, as fibras já completamente impregnadas por termoplástico passam por uma fieira.

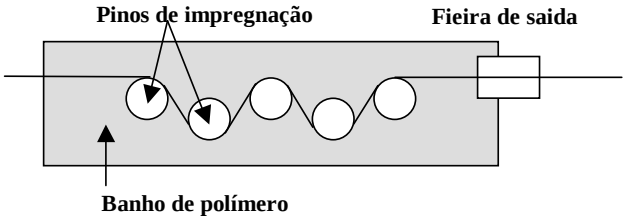


Figura 2.14 Esquema do processo de impregnação por pultrusão em contínuo [76].

A mistura íntima de fibras termoplásticas e de reforço é, como atrás se disse, outro método utilizado na produção de matriz termoplástica reforçada com fibras contínuas. Uma dessas técnicas consiste em misturar fibras de reforço e de polímero por forma à obtenção de um produto, designado por '*commingled fibers*' (Fig.2.15). Normalmente, o compósito final, que resulta da sua transformação, apresenta zonas mais ricas em polímero do que outras. No entanto, se as variáveis de processamento forem correctamente seleccionadas é possível fabricar peças que apresentam boas propriedades mecânicas [93].

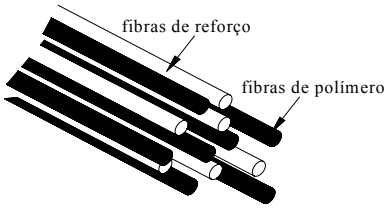


Figura 2.15 '*Commingled fibers*' (adaptado de [93]).

O fabrico de geometrias complexas a baixo custo representa um campo de aplicações com grande potencial para este tipo de pré-impregnados flexíveis, uma vez que os tempos de impregnação das

fibras são bastante reduzidos. Tanto se podem fabricar peças em compósito de elevado desempenho, com elevados teores de fibras alinhadas numa dada direcção [94, 95], como produzir tecidos e entrançados a partir destas mechas [96].

Outra tecnologia de produção, baseada na mistura, por via seca, do polímero em pó com as fibras, foi pela primeira vez usada por Price [97]. O processo apresenta algumas vantagens relativamente aos outros processos de produção de pré-impregnados [23, 98]:

- Não depende da viscosidade do termoplástico usado como matriz;
- Evita o uso de solventes, água ou aditivos para baixar a viscosidade, os quais têm de ser completamente removidos do pré-impregnado final por originarem produção de vazios no compósito e, consequentemente, perda de propriedades mecânicas;
- Não utiliza operações caras, como as de fabrico das fibras termoplásticas usadas na produção de '*commingled fibers*'.

A Figura 2.16 representa esquematicamente esta tecnologia de produção. As mechas de fibras contínuas são desenroladas e feitas passar por um espalhador, onde os filamentos de fibra são separados e espalhados com uma determinada largura. De seguida, as fibras entram numa câmara de deposição onde o termoplástico em pó é depositado, a seco, sobre a sua superfície. Finalmente, após passagem por um forno onde se garante uma conveniente adesão do pó de polímero às fibras, o produto final (*towpreg*) é enrolado em bobinas.

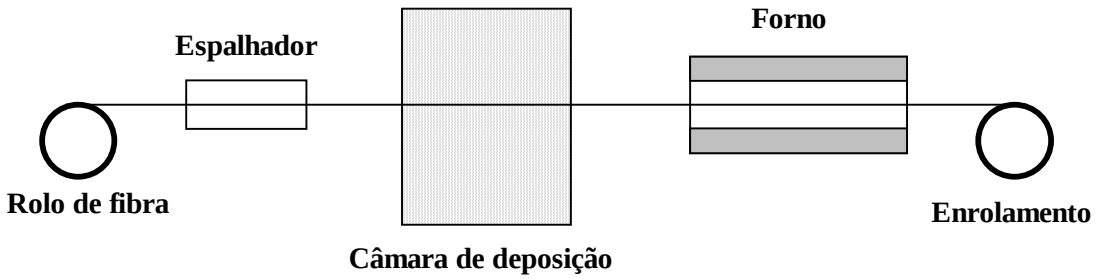


Figura 2.16 Esquema da deposição de polímero em pó sobre fibras contínuas [23, 99].

Diferentes variantes da tecnologia de produção de *towpregs* a partir da deposição, por via seca, do polímero em pó sobre as fibras encontram-se actualmente em estudo [6, 100-108] e têm sido objecto de várias patentes [7, 109-111]. Um sistema laboratorial de referência, desenvolvido na Universidade de Clemson – U.S.A., pode ver-se esquematicamente na Figura 2.17.

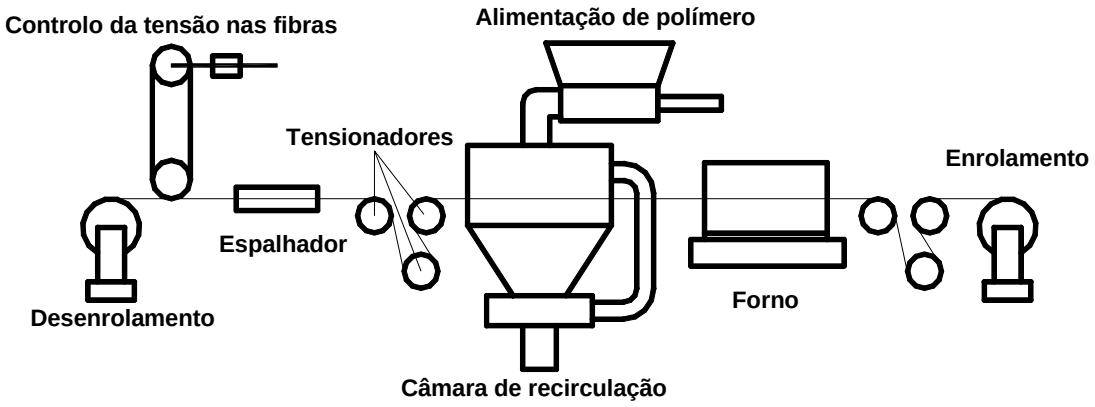


Figura 2.17 Equipamento para a produção de towpregs por via seca de Clemson [104].

Basicamente, a máquina é constituída por quatro partes: dois movimentos sincronizados de rotação (desenrolamento inicial e enrolamento final das fibras) que incorporam um sistema de controlo da tensão nas fibras, o espalhador das fibras, a câmara de deposição e o forno que garante a conveniente adesão do termoplástico em pó às fibras. Três delas são consideradas da maior relevância para a qualidade do produto produzido: o espalhador das fibras, a câmara de deposição do termoplástico e o forno. Nalgumas máquinas têm sido utilizados agentes líquidos para aumentar a adesão do termoplástico em pó às fibras [112], enquanto noutras se tem feito uso de cargas electrostáticas para depositar o pó polimérico sobre fibras de carbono ligadas a um potencial mais baixo (massa eléctrica) [99, 113-116]. Encontra-se também descrita na literatura, uma máquina onde a impregnação das fibras se efectua por aplicação de temperatura e pressão a um filme termoplástico [117].

Para fabricar os *towpregs* de polipropileno reforçado com fibras de vidro (FV/PP) usados neste trabalho, foi desenvolvido um novo equipamento, projectado e construído no INEGI, com apoio financeiro do projecto FCT - PULTRU e em parceria com o Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho. Este equipamento é detalhadamente apresentado no capítulo 5. Como se poderá então constatar, o equipamento apresenta substanciais melhorias relativamente aos actualmente existentes.

Um produto derivado do *towpreg* com grande potencial de aplicação, neste momento, é o FIT – Fibre Impregneé de Thermoplastic. É constituído por *towpregs* embebidos numa bainha exterior tubular em termoplástico (Fig. 2.18). Primeiro, produz-se o *towpreg* numa linha de deposição de termoplástico em pó sobre as fibras e, depois, este é feito passar por uma co-extrusora onde é envolvido pela bainha termoplástica [93, 118].

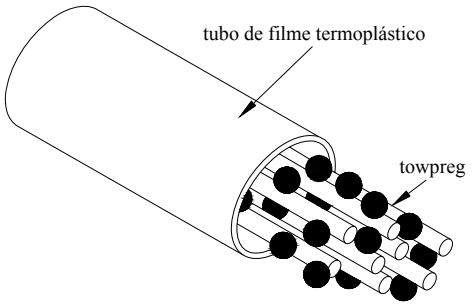


Figura 2.18 FIT – Fibre Impregneé de Thermoplastic (adaptado de [93]).

A Figura 2.19 resume os fenómenos fundamentais, bem como, os principais inconvenientes das diferentes técnicas de produção de pré-impregnados de matriz termoplástica reforçada com fibras contínuas que foram acima referidas.

Considerando que, idealmente, na produção do pré-impregnado se procura conseguir a impregnação total das suas fibras pela matriz termoplástica, isto é, que o termoplástico preencha completamente o espaço intersticial existente entre o conjunto de fibras contínuas e igualmente espaçadas que constituem as mechas (Fig. 2.19 a)), verifica-se que:

- as técnicas que utilizam suspensões líquidas permitem diminuir consideravelmente a viscosidade do termoplástico e, consequentemente, minimizar a pressão e temperatura a utilizar durante a impregnação para que se garanta uma adequada penetração e preenchimento do espaço intersticial das fibras pelo polímero. Não havendo necessidade de recorrer a equipamentos de pressurização e de aquecimento de grande potência, os custos de investimento e, consequentemente, do processo de impregnação tornam-se bastante mais económicos. Apresentam, no entanto, como principais inconvenientes a necessidade de utilização de um estágio extra de secagem, para remoção por evaporação dos líquidos utilizados e a dificuldade que há em obter líquidos que se adeqúem a todos os termoplásticos que se pretendam aplicar. Para além disso, a remoção da solução líquida provocará a formação de vazios que terão de ser eliminados, por aplicação de temperatura e pressão, durante uma etapa que anteceda a posterior transformação do pré-impregnado ou, tal como acontece nos processos que utilizam a deposição do termoplástico por via seca, na sua transformação propriamente dita (Fig. 2.19 b))
- as técnicas que utilizam o termoplástico fundido fazem uso dos processos clássicos de processamento dos termoplásticos: aquecimento do termoplástico acima do seu ponto de fusão seguida de aplicação de pressão para garantir o seu escoamento e preenchimento do espaço intersticial das fibras. Os equipamentos necessários ao aquecimento do polímero e aplicação das pressões exigidas pela elevada viscosidade dos termoplásticos fundidos, tornam o custo do processo bastante mais elevado e apenas rentável para grandes volumes de produção. O

preenchimento dos interstícios das fibras é lento, tornando-se difícil garantir a inexistência de vazios e uma boa impregnação das fibras existentes no interior das mechas sem recurso a equipamentos sofisticados (Fig. 2.19 c)).

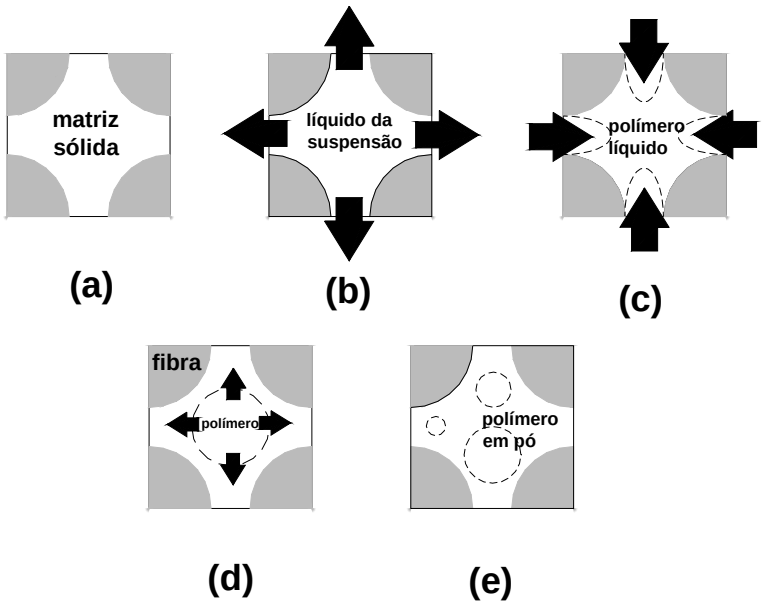


Figura 2.19 Diferenças na consolidação dos pré-impregnados (adaptado de [119]).

- as técnicas que utilizam a mistura íntima de fibras termoplásticas e de reforço (Fig. 2.19 d)) permitem minimizar o tempo de impregnação. Não garantem a impregnação total das fibras de reforço que só é efectivamente efectuada durante a transformação final do pré-impregnado. A grande flexibilidade dos pré-impregnados produzidos permite a utilização de teares para fabrico de tecidos. No entanto, os custos inerentes ao fabrico das fibras termoplásticas fazem com que este processo tenha custos mais elevados dos que os baseados na mistura íntima das fibras de reforço com termoplástico em pó. Durante a transformação final, a completa impregnação do reforço é também dificultada por grande parte do fluxo do termoplástico ocorrer transversalmente às fibras de reforço.

- tal como no caso anterior, o tempo de impregnação é minimizado nas técnicas que utilizam a mistura íntima do termoplástico em pó com as fibras de reforço (Fig. 2.19 e)). A impregnação total do reforço também só se efectua durante a posterior transformação dos pré-impregnados. Nos últimos anos, o interesse pela aplicação e o estudo destas técnicas tem vindo a aumentar devido ao baixo custo que lhes está associado e ao facto de a impregnação do reforço durante a transformação se tornar mais fácil devido ao escoamento do termoplástico se realizar essencialmente na direcção das fibras. A dificuldade em obter alguns termoplásticos em pó e o facto do tamanho das partículas de termoplástico poder afectar as condições de deposição e de impregnação das fibras são os maiores problemas apontados a esta técnica.

2.3.3 Transformação dos pré-impregnados de matriz termoplástica

A qualidade, desempenho e êxito comercial de um componente final em material compósito de matriz termoplástica depende largamente de uma criteriosa escolha do binómio processo de fabrico e variáveis operatórias (pressão aplicada, temperatura e tempo de processamento) a utilizar na transformação do pré-impregnado de matriz termoplástica que lhe dá origem.

A optimização das variáveis a utilizar na transformação do pré-impregnado depende tanto do equipamento utilizado (por exemplo, temperaturas do molde ou pressões que se podem atingir) como das propriedades específicas da matriz termoplástica usada. De facto, a degradação e as características reológicas do termoplástico são factores que também condicionam fortemente os valores a seleccionar para as variáveis de transformação. Escolhida, por exemplo, uma dada temperatura de processamento, a degradação do termoplástico limitará o tempo máximo de transformação a utilizar. A escolha de uma temperatura de processamento demasiado baixa conduzirá, por outro lado, a uma viscosidade da matriz muito elevada e, consequentemente, a um tempo de transformação tão longo, que o processo se torna comercialmente inviável.

Seleccionado o processo a utilizar na transformação de um dado tipo de pré-impregnado de matriz termoplástica, interessa pois que se defina a sua "janela de processamento", isto é, a gama de combinações possíveis das variáveis de processamento que permitem obter peças finais com a qualidade e desempenho comercialmente aceitáveis. Este conceito, encontra-se esquematicamente sintetizado na Figura 2.20

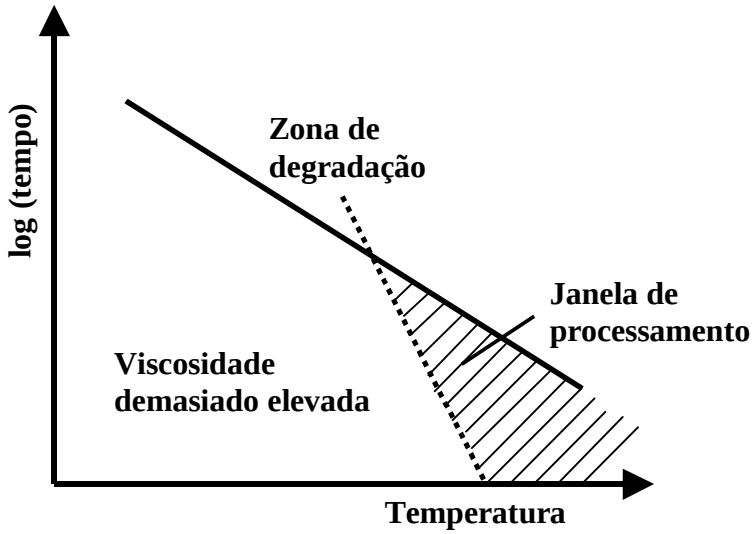


Figura 2.20 Tempo e temperatura correspondentes à "janela de processamento" de um pré-impregnado de matriz termoplástica [79].

Os principais processos de transformação de termoplásticos reforçados são a injecção, a compressão a quente, a termoformação, a pultrusão e as técnicas de colocação de fibras, onde se inclui o enrolamento filamentar como tecnologia mais utilizada. Estes processos são seguidamente objecto de

uma breve abordagem, deixando-se para o parágrafo 2.4 uma descrição mais detalhada das técnicas de colocação de fibras.

Muitos dos equipamentos utilizados na transformação de pré-impregnados de matriz termoplástica resultam de adaptações dos vulgarmente empregues no processamento de compósitos de matriz termoendurecível. Na ausência de tecnologias de baixo custo adequadas à sua transformação, algumas grandes companhias têm também optado pelo desenvolvimento de tecnologias próprias de fabrico [120].

A injecção é o processamento há mais tempo e, ainda hoje, mais usado para fabricar compósitos de fibras curtas. Injectoras idênticas às utilizadas na transformação de termoplásticos não reforçados são empregues no fabrico de uma vasta gama de peças em termoplástico reforçado com fibras curtas. Estudos recentemente desenvolvidos, relativos à influência do tamanho e à previsão da orientação e degradação das fibras, têm conduzido à melhoria significativa das propriedades, desempenho mecânico e qualidade dos compósitos reforçados com fibras curtas transformados por injecção [121].

Na compressão a quente utiliza-se uma prensa em cujos pratos são montados um punção e uma matriz, ambos geralmente munidos de sistemas individuais de aquecimento e arrefecimento. Após colocação do pré-impregnado na matriz, ele é aquecido e transformado por compressão entre o punção e a matriz durante o fecho dos pratos da prensa [122]. Após arrefecimento sob pressão, a prensa é finalmente aberta e extraída a peça final.

Este processo é utilizado na transformação dos GMT's que, como já se referiu, têm um peso decisivo no mercado dos compósitos de matriz termoplástica. Para pequenos componentes ou pequenas séries de grandes componentes, a compressão de LFRTs apresenta vantagens económicas relativamente à compressão de SMC's [123]. A compressão a quente também é, por outro lado, largamente utilizada na realização de ensaios laboratoriais, nomeadamente, no âmbito de estudos de consolidação e impregnação de pré-impregnados de matriz termoplástica reforçada com fibras longas e contínuas [124-128].

A termoformação é esquematicamente mostrada na Figura 2.21. Parte-se de um pré-impregnado em placa que, após ter sido cortado na forma desejada, é pré-aquecido e introduzido num molde onde, sob acção de pressão ou vácuo, é sujeito a um ciclo térmico composto por aquecimento, estágio a uma temperatura apropriada e arrefecimento. Após a desmoldagem podem ser realizadas operações de acabamento [129-131]. A temperatura do molde e a taxa de arrefecimento são as variáveis mais críticas desta tecnologia [132].

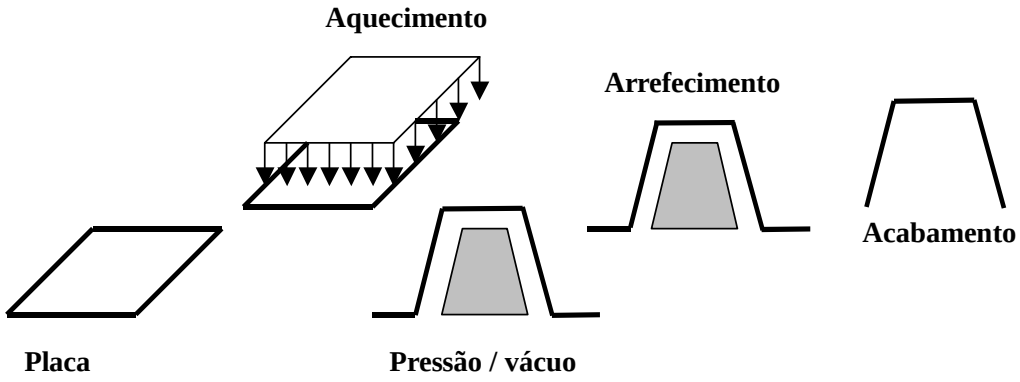


Figura 2.21 Operações básicas da termoformação (adaptado de [133]).

Uma interessante variante deste processo recentemente desenvolvida, sob designação de TBT – Tailored Blank Technology, apresenta um segundo estágio de aquecimento que permite, de forma integrada e antes da desmoldagem, soldar por termofusão diversos componentes (que funcionam como insertos) ao componente em fabrico [134].

A conformação por rolos (*roll-forming*) emprega-se no fabrico contínuo de perfis, por conformação a quente de pré-impregnados em chapa, com o auxílio de trens de rolos com forma adequada [135-137]. Como se pode ver na Figura 2.22, a chapa é pré-aquecida acima da temperatura de fusão e feita passar por um conjunto de rolos arrefecidos que progressivamente a conduzem à secção desejada.

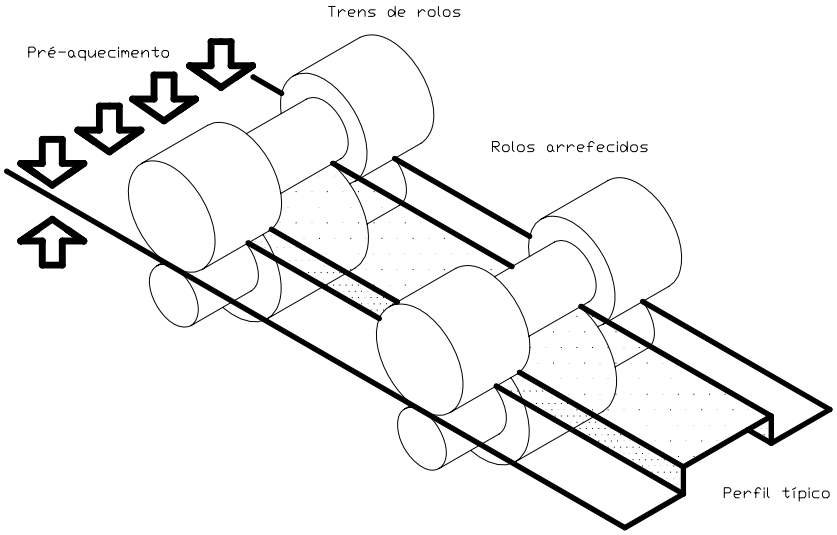


Figura 2.22 Operações básicas da conformação por rolos (adaptado de [136]).

A pultrusão é uma técnica de fabrico em contínuo de perfis de secção constante em material compósito com elevado grau de automatização, o que permite, consequentemente, reduzir os custos de produção. Algumas das vantagens resultantes do emprego da pultrusão de perfis em termoplástico reforçado em vez da de termoendurecíveis reforçados são: a inexistência de problemas ligados com a cura ou a mistura do banho de resina termoendurecível, a existência de condições de trabalho mais limpas e

ecologicamente mais favoráveis e a possibilidade de conformar os produtos finais por forma a obter perfis curvos e reciclar os desperdícios de polímero.

Os equipamentos mais utilizados na pultrusão de perfis em termoplástico reforçado resultam da conveniente adaptação de máquinas convencionais usadas no fabrico de perfis em termoendurecível reforçado. Torna-se habitualmente necessário introduzir um forno para pré-aquecimento das mechas em termoplástico reforçado e utilizar duas fieiras, uma aquecida e outra que é arrefecida para que se garanta a solidificação perfil final (Fig. 2.23) [124, 138-144].

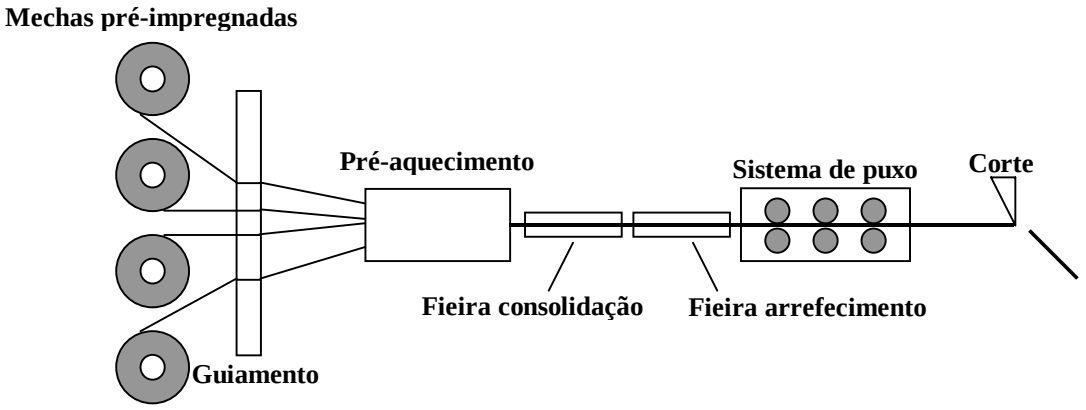


Figura 2.23 Esquema da pultrusão de termoplásticos reforçados [79].

Alguns equipamentos utilizam fieiras com sistemas de injecção de resina termoplástica, tornando possível o emprego directo das mechas de fibras de reforço sem qualquer pré-impregnação [60]. Os diversos estudos relativos à optimização do processo de pultrusão [145, 146] têm conduzido a importantes melhorias desta tecnologia [147, 148]. Um desses desenvolvimento consiste na aplicação simultânea de equipamentos de enrolamento filamentar e de pultrusão (pull-braiding) [149, 150].

Ultimamente, outras técnicas inovadoras têm sido usadas na transformação de termoplásticos reforçados. São bons exemplos disso, o fabrico de componentes longos sem utilização de molde (Die-less forming) [151], a utilização de mandris expansíveis [152, 153], a técnica 'Rapid Automated Induction Lamination, - RAIL' [154] e a tecnologia de deformação de painéis planos com o auxilio de moldes de borracha [155, 156].

Componentes estruturais em termoplástico reforçado também têm vindo a ser transformados, com sucesso, por autoclave, com ciclos térmicos e de pressão/vácuo [157]. O reforço em contínuo de tubos termoplásticos (RTP – continuous fiber Reinforced Thermoplastic Pipes) é outra tecnologia que tem vindo a ser usada para reforçar tubos longos em termoplástico, com custos inferiores aos da tradicional tecnologia de enrolamento filamentar (Fig. 2.24).

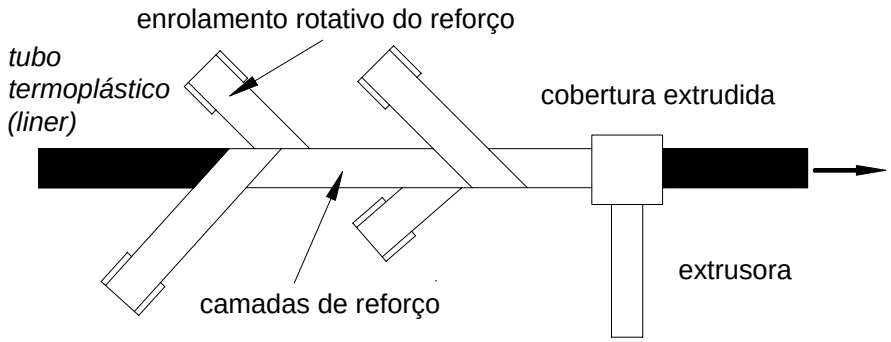


Figura 2.24 Esquema do processo de reforço contínuo de tubos em termoplástico - RTP [79].

2.4 Técnicas de colocação de fibras

Os processos de fabrico ou de reparação de componentes em material compósito onde pré-impregnados de matriz termoplástica, normalmente sob forma de fitas, bandas ou mechas, são posicionados com a orientação das fibras desejada e consolidados de forma precisa, controlada e automática sobre a superfície do molde ou da peça a reparar designam-se por técnicas de colocação de fibras (fiber placement techniques). Dentro destas técnicas podemos destacar a colocação de bandas de reforço sobre um molde (consolidação in-situ), com a utilização de sistemas robotizados, e o enrolamento filamentar. Na Figura 2.25 pode ver-se o princípio básico das técnicas de colocação de fibras.

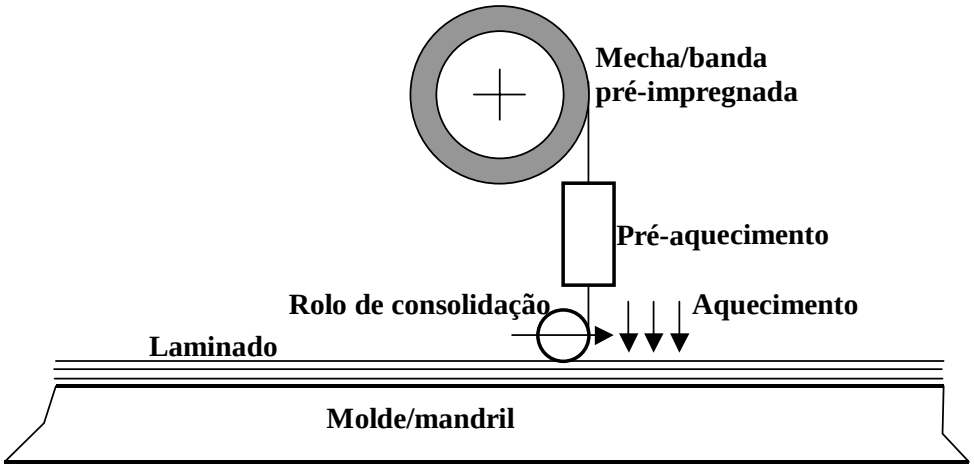


Figura 2.25 Esquema da tecnologia de colocação de fibras em compósitos de matriz termoplástica (adaptado de [79]).

Nesta técnica, mechas de fibras ou bandas pré-impregnadas são pré-aquecidas e colocadas, de forma automática e controlada, sobre um molde ou mandril, sendo consolidadas por um rolo de pressão sob forte aquecimento localizado.

A primeira das técnicas referidas (consolidação in-situ) é bastante recente e utiliza sistemas robotizados que permitem colocar, nas diferentes camadas, as fibras de reforço exactamente segundo as direcções das tensões máximas que se vão instalar no componente, com um elevado grau de automatização [105, 158-160] e custos de fabrico controlados [161]. Como matéria-prima são normalmente utilizados pré-impregnados em banda completamente impregnados. Uma variante deste processo, dispondo de um sistema de ar quente montado num braço robotizado, permite consolidar tecidos pré-impregnados, diminuindo drasticamente os custos de mão-de-obra [162]. Um trabalho recente, combinou as tecnologias de colocação de fibras e a tradicional estampagem de GMT's. Comparativamente com a estampagem convencional de GMT's, esta tecnologia permitiu aumentar significativamente as propriedades mecânicas dos compósitos produzidos (cerca de duas vezes o módulo e três vezes a resistência mecânica) [163].

Pela importância de que se reveste para este trabalho, optou-se por abordar, separadamente e com maior detalhe, o enrolamento filamentar no capítulo seguinte.

2.4.1 Enrolamento filamentar com matrizes termoplásticas

O enrolamento filamentar é uma tecnologia usada no fabrico de estruturas compósitas tubulares que consiste, basicamente, no enrolamento de bandas ou mechas de fibras de reforço com ângulos pré-determinados, sobre um mandril em rotação [164, 165].

Os primeiros equipamentos desenvolvidos apenas permitiam movimento sincronizado de dois eixos (enrolamento helicoidal). Hoje em dia, os equipamentos disponíveis são muito mais complexos e apresentam muito maior grau de automatização. Os movimentos de translação e rotação do olhal de deposição e de transporte das fibras de reforço são sincronizados com os do mandril, conseguindo-se obter padrões de enrolamento muito mais complexos com controlo do ângulo de enrolamento [166]. As mechas de reforço, mantidas sob tensão por sistemas apropriados, podem ser enroladas em bandas adjacentes ou em padrões repetitivos até que haja uma cobertura completa do mandril. A obtenção da espessura desejada é conseguida pela sobreposição sucessiva das camadas, onde os ângulos de orientação das fibras podem ser diferentes.

O ângulo de orientação das fibras, normalmente medido relativamente ao eixo longitudinal do mandril tubular, pode variar desde valores baixos (enrolamento quase longitudinal) até aproximadamente 90º (enrolamento circunferencial). Deste modo, a tecnologia permite tirar partido do comportamento mecânico anisotrópico dos materiais compósitos por forma a obterem-se estruturas com desempenho mecânico mais elevado [167].

O futuro êxito da utilização do enrolamento filamentar na construção de estruturas em termoplástico reforçado com fibras contínuas está fortemente dependente das melhorias que possam vir a ser introduzidas no processamento das matrizes termoplásticas no sentido do aumento de produtividade,

por forma a que a tecnologia se torne competitiva em mercados com grandes volumes de produção [168].

2.4.1.1 Princípios de funcionamento

O enrolamento filamentar de pré-impregnados termoplásticos pode ser realizado em equipamentos semelhantes aos utilizados com matrizes termoendurecíveis, podendo ser vantajosa a utilização de três eixos de controlo numérico para direccionamento e movimentação do sistema de aquecimento [169-172]. A adaptação de equipamentos de enrolamento filamentar convencionais ao trabalho com pré-impregnados de matriz termoplástica é relativamente fácil, apenas sendo necessário instalar sistemas de aquecimento, para fundir/amolecer o termoplástico, e de consolidação das camadas enroladas.

Contrariamente ao que acontece com os compósitos termoendurecíves, as matrizes termoplásticos permitem realizar ciclos de enrolamento filamentar mais longos (independentes do tempo de gel e que podem ser necessários para a produção de estruturas complexas ou espessas), com menores tempos mortos ligados à cura ou pós-cura. Tornam ainda possível o enrolamento de superfícies côncavas com algumas limitações [173]. Por outro lado, o grau de automatização que se consegue na produção de estruturas complexas pode tornar esta técnica competitiva. A Figura 2.26 mostra esquematicamente um equipamento de enrolamento filamentar destinado a trabalhar com mechas ou bandas pré-impregnadas com termoplástico.

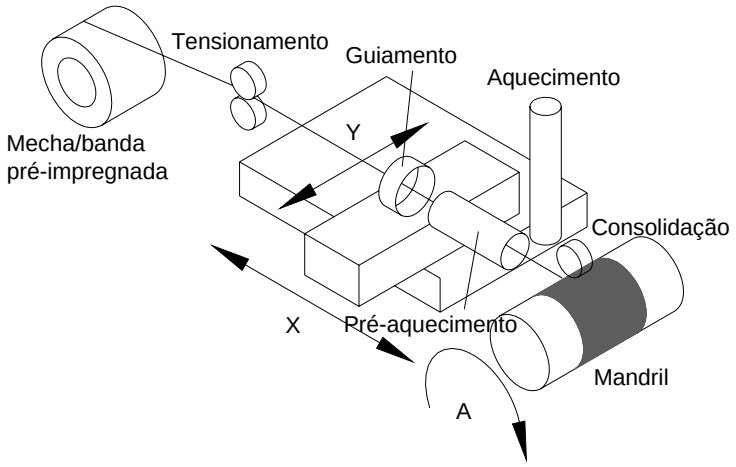


Figura 2.26 Enrolamento filamentar de fibras com matriz termoplástica (adaptado de [172]).

Como se pode observar, o enrolamento filamentar com matrizes termoplásticas implica a incorporação nos equipamentos tradicionais de sistemas de pré-aquecimento, aquecimento e de consolidação.

Uma variante do enrolamento filamentar em que todo o mandril é colocado numa câmara com temperatura acima da temperatura de fusão do termoplástico foi já apresentada [174, 175]. Este caso, dispensa a utilização do sistema de aquecimento local.

Vários autores já tentaram integrar as unidades de impregnação e de enrolamento filamentar num único equipamento, em série. Embora, teoricamente, estes sistemas permitissem a redução de custos de produção, encontraram-se sempre dificuldades em consolidar convenientemente o compósito e em controlar o seu teor em vazios [176, 177]. Um sistema integrando uma unidade de produção de *towpregs*, com deposição do pó polimérico por cargas electrostáticas, e um sistema de enrolamento filamentar com aquecimento por ar quente apresentou resultados bastantes satisfatórios [178].

A combinação das tecnologias de enrolamento filamentar e injecção é outra possibilidade que tem sido investigada para obtenção de componentes estruturais com geometrias bastante complexas [179]. Neste caso, o enrolamento filamentar é utilizado no fabrico da parte estrutural do componente, de geometria simples, sendo a injecção posteriormente empregue para se obter a forma exterior desejada.

2.4.1.2 Sistemas de pré-aquecimento

Utilizam-se, normalmente, sistemas eléctricos ou por infra-vermelhos no pré-aquecimento, que é geralmente efectuado antes da zona de consolidação para que as perdas térmicas sejam mínimas [180]. O sistema de pré-aquecimento, sendo determinante para o estabelecimento da velocidade máxima de enrolamento que pode ser usada [181], assume enorme importância no aumento de produtividade e, consequentemente, na competitividade que o enrolamento filamentar de termoplásticos reforçados pode vir a ter nas diversas aplicações industriais. A temperatura de pré-aquecimento deverá ser convenientemente estabelecida de acordo com os outros parâmetros do processo [182].

2.4.1.3 Sistemas de aquecimento

Quatro tipos de sistemas de aquecimento são normalmente usados na consolidação de termoplásticos por enrolamento filamentar: LASER, ar quente, infravermelhos e aquecimento por chama [183-188]. Na Tabela 2.7, estes sistemas de aquecimento são comparados relativamente a custos de aquisição e utilização bem como do ponto de vista da velocidade de trabalho, tempo de resposta a variações na temperatura de aquecimento, aumento da largura de banda do pré-impregnado e da possibilidade de realização de trajectórias de enrolamento complexas.

Como se pode verificar o sistema de ar quente é o mais barato de adquirir, facilmente utilizável no enrolamento de padrões complexos e com diferentes larguras de banda mas, apenas pode ser utilizado a velocidades de enrolamento relativamente baixas. No outro extremo os sistemas de aquecimento do

tipo LASER são muito mais caros, menos flexíveis mas, permitem utilizar as velocidades de enrolamento mais elevadas.

Tabela 2.7 Comparação dos diferentes sistemas de aquecimento [184]

Aquecimento	Custos		Processamento			
	Compra*	Utilização+ (/h)	Velocidade (m/min)	Tempo resposta	Aumento da largura de banda	Padrões complexos
LASER	75	8-13	60-140	muito rápido	difícil	crítico
Infravermelhos	1,7	0,7	2,5-27	rápido	difícil	crítico
Chama	1,2-10	13	30-60	pequeno atraso	fácil	sem limitações
Ar quente	1	1	0,6-18	pequeno atraso	fácil	sem limitações

* - Por referência ao custo de compra do sistema de ar quente.
\+ - Por referência ao custo de utilização por hora do sistema de ar quente.

Para diminuir a possibilidade de degradação do termoplástico por oxidação pode utilizar-se azoto nos sistemas de ar quente [189].

Os aquecimentos por ultra-sons, utilizando energia de vibração de alta frequência [183, 190], ou por micro-ondas [191], são utilizados em muito menor escala.

2.4.1.4 Sistemas de consolidação local

Após aquecimento, o termoplástico apresenta-se com uma viscosidade relativamente baixa, permitindo a obtenção da consolidação desejada por aplicação de uma pressão conveniente. Na grande maioria dos casos, a pressão de consolidação aplica-se localmente com o auxílio de um rolo cilíndrico. Neste caso, torna-se importante garantir que, independentemente da espessura do componente a fabricar, o sistema mantém constante a pressão aplicada [171, 172, 188-189, 192-197]. É também possível aproveitar a tensão desenvolvida no pré-impregnado pelo sistema de tensionamento na sua consolidação. Neste último caso, não será necessária a utilização de qualquer sistema adicional de consolidação [198].

2.4.1.5 Custos do enrolamento filamentar de termoendurecíveis/termoplásticos

Na tabela 2.8, comparam-se os custos mais significativos dos processos de enrolamento filamentar com matrizes termoendurecíveis e termoplásticas na produção de um componente estrutural fabricado em série com um padrão de enrolamento complexo.

Tabela 2.8 Custos relevantes do enrolamento filamentar de termoendurecíveis e termoplásticos (adaptado de [199])

Custo relevante por componente fabricado	**Enrolamento filamentar com termoendurecíveis**		**Enrolamento filamentar com termoplásticos**	
Matéria-prima*	Fibra + resina	**1**	Pré-impregnado	**1,6**
Solventes	Acetona	**0,04**	-	-
Remoção de desperdícios		**0,015**		**0,001**
Mão-de-obra	1 técnico 1 assistente	**0,43**	1 técnico ¼ de assistente	**0,19**
Outros	Overhead, teste, acabamentos ...	**1,45**	Overhead, teste, acabamentos ...	**1,45**
Tempos de fabrico por componente	preparação e limpeza**	**1**	-	**0,62**
Total		**3,935**		**3,861**

***** Custos para a mesma fibra e matrizes com propriedades semelhantes.
** Não inclui o tempo necessário à pós-cura da resina termoendurecível.

Como se pode verificar pelo custo total, o enrolamento filamentar de termoplásticos reforçados pode considerar-se, já hoje, mais competitivo do que o de termoendurecíveis reforçados em termos de custos globais. Os dados também demonstram que o preço das matérias-primas, os outros custos e os custos relativos à preparação e limpeza são os factores com maior peso no custo global de fabrico de um componente, quer ele seja de matriz termoplástica ou termoendurecível.

Verifica-se, no entanto, que os termoplásticos reforçados apresentam custos de matérias-primas cerca de 60% superiores aos dos termoendurecíveis reforçados. Este facto, releva a importância do desenvolvimento de novas tecnologias mais económicas a utilizar no fabrico de pré-impregnados de matriz termoplástica.

Deve-se ainda notar, que os custos com mão-de-obra são claramente maiores no caso da utilização de termoendurecíveis e que, neste caso, o tempo de fabrico do componente também é significativamente superior.

2.5 Consolidação dos pré-impregnados

2.5.1 Consolidação de *towpregs*

Como se referiu anteriormente, diversas tecnologias são já usadas para transformar mechas de fibras com matriz termoplástica (pré-impregnado de fibras contínuas) em compósitos. No entanto, a impregnação e consolidação final dos pré-impregnados termoplásticos continua a realizar-se, ainda hoje, com base em resultados empíricos e experimentais [119].

O processo de transformação destas mechas pré-impregnadas é distinto da consolidação de materiais completamente impregnados [200] (geralmente disponíveis no mercado sob a forma de placas ou bandas), para os quais os mecanismos de transferência de calor [201, 202] e de interpenetração entre camadas por termofusão (consolidação propriamente dita) [203] são os mais importantes. Neste último caso, como apenas a consolidação tem lugar durante a transformação, interessa conhecer os fenómenos de deformação das camadas e fluxo de termoplástico no sentido transversal às fibras de reforço.

No caso das mechas pré-impregnadas dois fenómenos ocorrem simultaneamente durante a sua transformação: a impregnação, durante a qual a matriz termoplástica se escoa entre os filamentos das mechas de fibras impregnando-as e a consolidação, durante a qual as diferentes camadas de pré-impregnado se interpenetram transversalmente por forma a aderirem entre si. Durante a transformação, o pré-impregnado é primeiramente aquecido e depois arrefecido, devendo-se controlar cuidadosamente tanto os níveis de temperatura atingidos como os tempos da sua aplicação por forma a garantir-se a obtenção das propriedades desejadas na peça final [204]. Durante as fases de aquecimento e arrefecimento, o pré-impregnado é normalmente mantido à pressão desejada.

Existem já alguns modelos analíticos que permitem descrever a diminuição do teor de vazios ao longo do ciclo de processamento dos *towpregs*. Estes modelos geralmente assumem que as partículas de termoplástico se escoam ao longo das fibras constituintes do pré-impregnado, sob acção combinada da pressão exteriormente aplicada e das forças de capilaridade.

Assumem, ainda, que o fluxo de polímero ocorre primordialmente na direcção das fibras, consideradas como um meio poroso à luz da lei de Darcy [93, 204, 205], que o volume das partículas de polímero permanece constante e que todas as partículas têm igual geometria e estão equidistantes umas das outras [206-208]. A viscosidade do termoplástico considera-se, sobretudo, afectada pela temperatura e, em muito menor grau, pela taxa de corte (fluxo de polímero normalmente considerado Newtoniano). Embora existam modelos mais elaborados, a equação empírica de Carman-Kozeny é normalmente utilizada para descrever a permeabilidade do meio [209].

Modelos matemáticos baseados nos princípios anteriores, mas que consideram ainda o escoamento do termoplástico nas direcções transversais às fibras, foram também já estabelecidos [210].

Alguns autores consideram o conceito da energia superficial entre materiais em contacto, sendo o ângulo de contacto medido entre as superfícies da fibra e polímero introduzido nos modelos matemáticos por forma a melhor descreverem a forma como o termoplástico impregna as fibras de reforço [211]. À medida que o valor do ângulo de contacto fibra-polímero diminui mais fácil se torna molhar as fibras de reforço, ou seja, menores serão as dificuldades em impregnar completamente as fibras existentes no pré-impregnado de modo a transformá-lo num compósito final isento de vazios.

2.5.1.1 Consolidação de *towpreg* por enrolamento filamentar

Não se conhecem ensaios normalizados que permitam inferir a qualidade da impregnação de componentes em termoplástico reforçado produzidos por enrolamento filamentar, nem mesmo para geometrias simples [192]. Alguns autores têm sugerido medir a qualidade da consolidação através ensaios de corte interlaminar realizados com dispositivos especialmente projectados para esse efeito [181, 192, 212].

A optimização dos parâmetros do enrolamento filamentar (determinação da "janela de processamento") é, normalmente, realizada por via experimental, já que a utilização de modelos analíticos expeditos é limitada pela complexidade dos fenómenos envolvidos e a quantidade de variáveis operacionais em jogo [196, 213-215]. Assim, provetes fabricados por enrolamento filamentar em diferentes condições de processamento são normalmente ensaiados, sendo os resultados obtidos usados na optimização do processo. As principais variáveis de processamento a considerar no enrolamento filamentar são: o material do mandril, velocidade de produção, intensidade do aquecimento, temperatura atingida no aquecimento, pressão de consolidação, temperaturas de pré-aquecimento, taxas de aquecimento e arrefecimento, tensão nas mechas pré-impregnadas e a temperatura do mandril.

O ensaio mais utilizado para a avaliação da consolidação do compósito é o de corte em flexão - SBT (Short Beam Test). O teor de vazios também é normalmente avaliado por observação de provetes ao microscópio [216]. A optimização das variáveis de processamento do enrolamento filamentar conduz à obtenção de compósitos com menor teor de vazios e nível de tensões residuais, mais bem consolidados e com melhores propriedades mecânicas [193, 198].

O enrolamento filamentar de termoplásticos reforçados constitui-se claramente como um processo não isotérmico, em que ocorrem variações significativas de temperatura em intervalos de tempo muito curtos [183]. Estudos realizados em mandris aquecidos por ar quente concluíram que as taxas de aquecimento e arrefecimento podiam atingir valores elevadíssimos para tempos de consolidação de segundos [193]. Dada a dificuldade que há em medir as temperaturas na zona de consolidação, têm-se utilizado métodos numéricos no estudo e previsão da sua distribuição em mandris aquecidos. Os resultados destes estudos demonstraram que a potência de aquecimento e a velocidade do mandril eram os factores que mais influenciavam a distribuição da temperatura naquela zona [217, 218].

Diversos estudos relativos à "consolidação in-situ" de termoplásticos reforçados encontram-se baseados em modelos de resolução numérica, geralmente recorrendo ao método dos elementos finitos [197, 219, 220], diferenças finitas [221, 222] ou outros [223]. Os resultados obtidos, embora possam ser úteis na detecção dos parâmetros mais críticos, não podem ser considerados como totalmente fidedignos por não terem sido directamente aferidos por resultados experimentais. Um modelo unidimensional, semi-empírico e de resolução numérica que permite prever a força a aplicar ao rolo de

consolidação de uma banda pré-impregnada para se atingir uma determinada fracção volúmica de fibras vem descrito na literatura [195]. Outro estudo conclui não ser ainda possível comparar os resultados obtidos por um determinado modelo numérico com os experimentais [224]. Estão publicados estudos de modelos matemáticos que tratam de aspectos particulares da consolidação destes materiais [225].

Por fim, deve referir-se ainda um estudo em que se efectuou o enrolamento filamentar de pré-impregnados de matriz termoplástica reforçada com fibras curtas e de bandas termoplásticas não reforçadas. Neste caso, detectou-se que os parâmetros de enrolamento mais críticos eram a tensão na banda e a temperatura na zona de enrolamento [194].

2.5.1.2 Consolidação dos pré-impregnados por compressão a quente

A compressão a quente é a tecnologia de transformação de pré-impregnados de matriz termoplástica mais utilizada nos estudos experimentais necessários à validação de modelos teóricos de consolidação. Este facto, deve-se à simplicidade deste processo de fabrico bem como ao fácil controlo dos parâmetros operatórios mais importantes: pressão e temperatura. Os laminados compósitos são fabricados colocando o pré-impregnado na cavidade de um molde, colocado entre os pratos de uma prensa, e, aplicando um ciclo de pressão e temperatura. Normalmente, procede-se ao aquecimento do molde até à temperatura de processamento desejada, e, de seguida, aplica-se pressão, mantendo-se a temperatura durante o tempo de consolidação necessário. Finalmente, procede-se ao arrefecimento do molde, retira-se a pressão e extrai-se o laminado.

2.6 Objectivos do trabalho

Do que foi anteriormente exposto, pode constatar-se que a expansão do mercado dos termoplásticos reforçados com fibras contínuas em aplicações comerciais se encontra fortemente dependente do desenvolvimento de tecnologias que permitam produzir pré-impregnados de matriz termoplástica com menores custos.

Verifica-se, ainda, que a grande maioria das tecnologias utilizadas na transformação destes pré-impregnados são muito recentes e se encontram ainda em fase experimental. Não é, pois, ainda possível prever, de modo seguro, e manter controladas as propriedades dos compósitos produzidos, o que é uma condição absolutamente necessária para a sua passagem à fase industrial.

Por outro lado, verifica-se que a grande maioria dos estudos relevantes referentes ao desenvolvimento dos pré-impregnados de matriz termoplástica e à sua transformação têm essencialmente tentado dar resposta a solicitações de mercados avançados, como o aeronáutico e o aeroespacial. Sendo estes

mercados caracterizados por séries de componentes muito pequenas e exigências de elevado desempenho que requerem a utilização de reforços e matrizes de elevado custo (geralmente fibras de carbono e termoplásticos de elevado desempenho, como o PEEK), as soluções implementadas por esses estudos não são facilmente transferíveis para um mercado global de grande consumo muito mais competitivo.

Com este trabalho pretende-se dar um contributo no sentido de tentar fazer chegar estes materiais aos mercados de grande consumo. Por essa razão, entendeu-se que os *towpregs* seriam o tipo de pré-impregnado que mais interessaria desenvolver para estes mercados devido ao baixo custo decorrente da simplicidade do seu processo de produção.

No trabalho, seleccionou-se ainda o enrolamento filamentar como tecnologia de transformação a estudar e a desenvolver para os mercados de grande consumo. De facto, os compósitos de matriz termoendurecível fabricados por esta tecnologia têm tido um campo de aplicações sempre crescente e que atravessa horizontalmente todos os mercados, desde o comercial aos mais avançados. Por outro lado, não sendo complexa a adaptação dos equipamentos convencionais de enrolamento filamentar à utilização de *towpregs*, a tecnologia parece estar facilmente ao alcance de empresas que actualmente fabriquem compósitos de matriz termoendurecível por enrolamento filamentar e que pretendam reconverter a sua produção no curto ou médio prazo.

A selecção das fibras de vidro como material de reforço e do polipropileno para matriz, na produção dos *towpregs* fabricados neste estudo, também foi bastante clara e teve, sobretudo, em conta condicionantes de carácter económico.

Assim, os principais objectivos deste trabalho são:

- Projectar e construir um equipamento capaz de produzir a baixo custo e em contínuo *towpregs* por deposição de termoplásticos em pó. Pretende-se que o equipamento a construir possa utilizar diferentes combinações de fibras de reforço e matrizes termoplásticas no fabrico de *towpregs*.
- Optimizar a produção de *towpregs* de polipropileno reforçado com fibras de vidro (GF/PP) no equipamento construído, de forma a que se obtenha um material capaz de ser transformado em compósitos com desempenho mecânico adequado à grande maioria das aplicações dos mercados de grande consumo.
- Produzir, a partir dos *towpregs* fabricados, pré-impregnados em fita quase completamente impregnados (PCT – *Pre-Coated Tape*) e comparar o seu desempenho com o dos *towpregs*.
- Projectar e construir os moldes necessários ao processamento dos *towpregs* e PCTs por compressão a quente.

- Projectar e construir um sistema capaz de permitir realizar a consolidação dos *towpregs* e PCTs produzidos, no equipamento de enrolamento filamentar convencional existente no INEGI/CEMACOM.
- Produzir, por enrolamento filamentar, estruturas tubulares tipo a partir dos *towpregs* e PCTs.
- Determinar as propriedades mecânicas das estruturas compósitas produzidas e compará-las com as que se podem prever através de modelos teóricos existentes.
- Desenvolver um modelo expedito que permita estimar a influência dos parâmetros mais importantes no fabrico de estruturas compósitas termoplásticas por compressão a quente.

CAPÍTULO III

3 Teoria

3.1 Introdução

Neste capítulo passa-se em revista os principais conceitos teóricos usados em capítulos subsequentes da presente tese. Designadamente, no estudo da produção de pré-impregnados de fibras contínuas e matriz termoplástica em pó - *towpreg*, seu subsequente processamento por enrolamento filamentar e compressão a quente e na previsão das propriedades mecânicas obtidas nos compósitos finais.

O capítulo subdivide-se em quatro sub-capítulos: i) Modelo de Weibull, que se utiliza no estudo da distribuição do tamanho das partículas do polímero utilizado na produção dos *towpregs* produzidos, ii) Modelo de consolidação de mechas de fibras contínuas impregnadas com polímero em pó – *towpregs*, onde é apresentado um modelo utilizado no estudo da consolidação dos *towpregs* efectuado no âmbito do trabalho realizado, iii) Teoria clássica dos laminados, onde se expõem os princípios básicos desta teoria utilizados na previsão das propriedades elásticas e da resistência mecânica dos compósitos produzidos no trabalho, e, finalmente, iv) cálculo de estruturas tubulares obtidas por enrolamento filamentar, onde se apresenta a teoria que permite determinar os solicitações desenvolvidas nos tubos em material compósito fabricados por enrolamento filamentar helicoidal.

3.2 Modelo de Weibull

A distribuição de Weibull tem sido bastante utilizada no estudo de distribuições de tamanhos de partículas obtidas por via experimental [226, 227]. Trata-se de uma distribuição que, na sua formulação mais genérica, é função de três parâmetros. A função de distribuição, S_w, e função densidade de probabilidade, f , de Weibull, definem-se como [226-231]:

$$S_w(d_p) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{d_p - d_0}{\theta_w - d_0} \right)^b \right] \tag{3.1}$$

e

$$f(d_p) = \frac{b}{\theta_w - d_0}\left(\frac{d_p - d_0}{\theta_w - d_0}\right)^{b-1} \exp\left[-\left(\frac{d_p - d_0}{\theta_w - d_0}\right)^{b}\right] \quad (3.2)$$

onde:
d_p é o tamanho da partícula de polímero,
d_0 é uma constante ligada ao menor tamanho de partícula da amostra,
b é uma constante positiva ligada ao grau de dispersão dos tamanhos de partículas presentes e,
θ_w é uma constante de escala.

A média, mediana e variância da distribuição de Weibull podem calcular-se de acordo com as fórmulas seguintes:

$$\overline{X} = d_0 + (\theta_w - d_0)\Gamma\left(1 + \frac{1}{b}\right) \quad (3.3)$$

$$d_{med} = d_0 + (\theta_w - d_0)\ln(2)^{1/b} \quad (3.4)$$

$$\sigma^2 = (\theta_w - d_0)^2\left[\Gamma\left(1 + \frac{2}{b}\right) - \Gamma^2\left(1 + \frac{1}{b}\right)\right] \quad (3.5)$$

onde,
$\overline{X}$ é a média,
d_{med} é a mediana,
σ^2 é a variância e,
Γ é a função gama [232].

Aplicando logaritmos à função de distribuição (Eq. 3.1), é possível re-escrever aquela equação da seguinte forma:

$$\log\ln\left(\frac{1}{1-S}\right) = b\log(d_p - d_0) - b\log(\theta_w - d_0) \quad (3.6)$$

Atribuindo valores próximos do tamanho mínimo de partícula ao parâmetro d_0, deverá ser possível reconhecer uma relação linear entre $\ln\left(\frac{1}{1-S}\right)$ e $(d_p - d_0)$ quando os seus valores forem representados num sistema coordenado em escala logarítmica. Se tal relação não for evidente, então a distribuição obtida por via experimental não poderá ser bem aproximada pela distribuição de Weibull.

Se a relação anterior for aproximadamente linear, a sua expressão analítica pode facilmente obter-se recorrendo, por exemplo, à regressão linear pelo método dos mínimos quadrados [228]. Neste caso, d_0, deverá ser tomado como o valor que torna o coeficiente de correlação linear, r^2, mais próximo de 1 (correlação linear perfeita). Se exprimirmos a relação linear como:

$$Y = AX + B \quad (3.7)$$

em que, A e B, são os parâmetros que definem a recta dos mínimos quadrados. Pode definir-se, Y, como:

$$Y = \log\ln\left(\frac{1}{1-S}\right) \tag{3.8}$$

e, *X*, como:

$$X = \log(d_p - d_0) \tag{3.9}$$

Então, as expressões de, θ_w e *b*, são dadas por:

$$\theta_w = d_0 + \exp(B/A) \tag{3.10}$$

e

$$b = A \tag{3.11}$$

3.3 Modelo de consolidação de mechas com fibras contínuas impregnadas com polímero em pó - *towpregs*

O modelo de consolidação aqui apresentado baseia-se noutros estudos já publicados [91, 206, 211]. O arranjo geométrico das partículas de polímero nas fibras de reforço aqui considerado é designado por arranjo triangular. O modelo considera as seguintes simplificações:

- o fluxo de polímero na direcção transversal às fibras é negligenciável, comparativamente com o seu fluxo na direcção axial;
- as fibras e o polímero são incompressíveis;
- as partículas de polímero são consideradas estacionárias, esféricas, encontrando-se equidistantes umas das outras e apresentando todas o mesmo raio (r_p);
- todas as partículas de polímero estão em contacto com as três fibras mais próximas, e
- as fibras de reforço são cilíndricas, estão perfeitamente alinhadas e todas apresentam o mesmo raio (r_f).

Admite-se, ainda, que as partículas de polímero amoleceram, após passarem pelo forno durante a produção do pré-impregnado, assumindo a forma de uma ponte (gota) entre as três fibras mais próximas (Fig. 3.1). O seu comprimento inicial é $2l_0$. À medida que a consolidação progride, este comprimento aumenta até se atingir, no final da consolidação, o comprimento 2L.

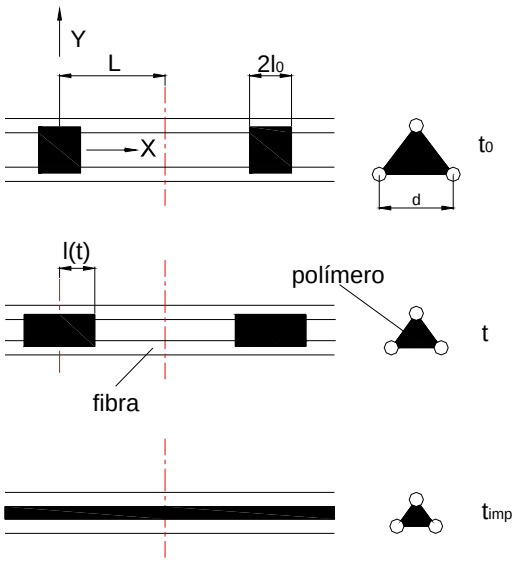


Figura 3.1 Modelo triangular na consolidação.

A pressão aplicada ao pré-impregnado vai sendo transmitida ao polímero, obrigando este a fluir, dando-se, assim, início à consolidação. Considerando como pouco significativos os valores das pressões de capilaridade e da que resulta do desalinhamento das fibras [211], a pressão viscosa (P_v), resultante do fluxo do polímero ao longo das fibras iguala a pressão aplicada (P_a):

$$P_a = P_v \tag{3.12}$$

Fazendo o equilíbrio de forças obteremos:

$$P_v = \overline{P}\frac{l}{L} \tag{3.13}$$

onde $\overline{P}$ é a pressão média que actua numa partícula de polímero com comprimento *2l*.

A equação de Hagen-Poiseuille para o escoamento de um fluido Newtoniano num tubo cilíndrico pode ser modificada para o caso de um canal de secção arbitrária, através da utilização do conceito de raio hidráulico, r_h, como:

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{2\eta}{r_h^{\,2}}V(x) \tag{3.14}$$

onde,
$V(x)$ é a velocidade média do fluxo de polímero ao longo das fibras,
η é a viscosidade do polímero à temperatura de processamento e,
$\frac{dP}{dx}$ é o gradiente de pressão desenvolvido ao longo do eixo dos x.

Se as fibras se dispuserem paralelamente uma às outras e não ocorrer nenhum fluxo de polímero na direcção transversal às fibras, a equação da continuidade pode ser escrita como $d^2V/dx^2 = 0$,

indicando que a velocidade varia linearmente com x. Tomando-se como condições fronteira V=0 para x=0 e $V = dl/dt$ para x=l, a velocidade média do fluxo de polímero pode determinar-se pela expressão:

$$V(x) = \frac{x}{l}\left(\frac{dl}{dt}\right) \tag{3.15}$$

Substituindo o valor de $V(x)$ dado pela Eq. 3.15 na Eq. 3.14 e integrando, obtém-se:

$$\int_0^P dP = \int_l^x -\frac{2\eta}{r_h{}^2 l}\left(\frac{dl}{dt}\right)x dx = \frac{2\eta}{r_h{}^2 l}\left(\frac{dl}{dt}\right)\left[\frac{l^2}{2} - \frac{x^2}{2}\right] \tag{3.16}$$

Tendo a pressão uma forma parabólica, o seu valor médio vem dado por:

$$\overline{P} = \frac{2}{3}P_{máx} \tag{3.17}$$

onde $P_{máx}$ é o valor máximo da pressão.

E como a pressão máxima ocorre para x=0, a pressão média toma o valor:

$$\overline{P} = \frac{2\eta}{3r_h{}^2}\left(\frac{dl}{dt}\right)l \tag{3.18}$$

Sendo, finalmente, a pressão viscosa dada por:

$$P_v = \frac{2\eta}{3r_h{}^2}\left(\frac{dl}{dt}\right)\frac{l^2}{L} \tag{3.19}$$

Para o calculo de, L, considera-se que cada gota de polímero se vai espalhando, ocupando no final da consolidação o comprimento de 2L e que não há variações no volume de cada partícula de polímero entre o início e o final da consolidação. Podemos, então, definir as fracções volúmicas das fibras e do polímero no final da consolidação como:

$$v_{ff} = \frac{A_f}{A_f + A_{pf}} \tag{3.20}$$

e

$$v_{pf} = 1 - v_{ff} \tag{3.21}$$

onde,
A_f é a área ocupada pelas fibras de reforço na célula elementar do modelo de towpreg,
A_{pf} é a área ocupada pelo polímero na célula elementar no final da consolidação,
v_{ff} é a fracção volúmica de fibras no final da consolidação e,
v_{pf} é a fracção volúmica de polímero no final da consolidação.

Considerando que o volume de polímero se mantém constante durante o processo, pode escrever-se:

$$\frac{4}{3}\pi r_p^{\,3} = 2LA_{pf} \tag{3.22}$$

onde r_p é o raio médio das partículas de polímero no início da consolidação.

A área ocupada pelas fibras na célula elementar do modelo triangular pode ser calculada por:

$$A_f = \frac{\pi r_f^{\,2}}{2} \tag{3.23}$$

Obtendo-se, por combinação das equações 3.21 a 3.23, a seguinte expressão para *L*:

$$L = \frac{4}{3}\frac{r_p^{\,3}}{r_f^{\,2}}\frac{v_{ff}}{v_{pf}} \tag{3.24}$$

O raio hidráulico, r_h, por definição, vem dado por:

$$r_h = \frac{A_l}{P_m} \tag{3.25}$$

em que,

A_l é a secção normal ao fluxo de polímero no instante em que o comprimento 'molhado' é igual a 2l e,

P_m é o perímetro 'molhado', que para um arranjo triangular vem dado por:

$$P_m = \frac{2\pi r_f}{2} \tag{3.26}$$

Como o volume de polímero no final da consolidação é igual ao volume no instante em que o comprimento do polímero a consolidar é igual a 2*l*, pode-se escrever:

$$A_{pf}\,2L = A_l\,2l \tag{3.27}$$

Combinando agora as Eqs. 3.20, 3.21 e 3.23, teremos:

$$A_{pf} = \frac{\pi r_f^{\,2}}{2}\left(\frac{v_{pf}}{v_{ff}}\right) \tag{3.28}$$

E, por combinação das Eqs. 3.25 a 3.28 podemos obter a seguinte expressão para o raio hidráulico:

$$r_h = \frac{r_f L v_{pf}}{2l v_{ff}} \tag{3.29}$$

A equação da pressão viscosa pode agora escrever-se como:

$$P_v = \frac{128}{27}\eta\left(\frac{r_p}{r_f}\right)^6\left(\frac{v_{ff}}{v_{pf}}\right)^4\left(\frac{l}{L}\right)^4\frac{d}{dt}\left(\frac{l}{L}\right) \tag{3.30}$$

Substituindo a Eq. 3.30 na Eq. 3.12, após isolarmos os termos em *l*, podemos integrá-la considerando que para t=0, $l=l_0$, da seguinte forma:

$$\int_{l_0}^{l} \frac{1}{L}\left(\frac{l}{L}\right)^4 dl = \int_0^t \frac{27}{128\eta} P_a \left(\frac{r_f}{r_p}\right)^6 \left(\frac{v_{pf}}{v_{ff}}\right)^4 dt \tag{3.31}$$

Donde se obtém como resultado da integração a seguinte expressão para o tempo decorrido, *t*:

$$t = \frac{\eta}{P_a}\frac{128}{135}\left(\frac{r_p}{r_f}\right)^6 \left(\frac{v_{ff}}{v_{pf}}\right)^4 \left[\left(\frac{l}{L}\right)^5 - \left(\frac{l_0}{L}\right)^5\right] \tag{3.32}$$

Considerando que o termo $\left(\frac{l_0}{L}\right)^5$ pode ser desprezado por representar um valor muito mais baixo do que o de $\left(\frac{l}{L}\right)^5$ e que no final da consolidação $\left(\frac{l}{L}\right)=1$, podemos calcular o tempo total de consolidação, t_{imp}, por:

$$t_{imp} = \frac{\eta}{P_a}\frac{128}{135}\left(\frac{r_p}{r_f}\right)^6 \left(\frac{v_{ff}}{v_{pf}}\right)^4 \tag{3.33}$$

Por outro lado, o teor de vazios, v_v, pode ser calculado em cada instante da consolidação através da equação 3.32 e da seguinte expressão, que não depende da geometria do arranjo fibra/polímero:

$$v_v = \frac{1-\frac{l}{L}}{1+\frac{l v_{ff}}{L v_{pf}}} \tag{3.34}$$

Como se poderá esperar, a viscosidade desempenha um papel importante durante toda a consolidação. Esta propriedade depende da temperatura de processamento e da taxa de deformação desenvolvida durante o escoamento do polímero pelos interstícios das fibras. Para cálculo da taxa de deformação, $\dot{\gamma}$, considerou-se que esta é aproximadamente dada pelo quociente entre a velocidade média do fluxo de partículas de polímero e a distância média entre as fibras, isto é:

$$\dot{\gamma} = \frac{\frac{2(l-l_0)}{t}}{\frac{d+2l_0}{2}} \tag{3.35}$$

onde, *d* é a distância entre duas fibras mais próximas no instante (*t*) em que a gota de polímero tem comprimento *2l*.

Um valor médio para a taxa de deformação pode ser obtido para $t=t_{imp}$ (isto é, entre o início e o fim da consolidação).

Para calcular, l_0, que se assume ser igual ao espaçamento inicial entre as duas fibras mais próximas, resolveu-se a seguinte equação que iguala o volume de cada partícula de polímero em cada instante do processo ao volume da gota no início da consolidação:

$$\frac{4}{3}\pi r_p^3 = 2l_0(\sqrt{3}l_0^2 - \frac{\pi}{2}r_f^2) \tag{3.36}$$

Por outro lado, durante toda a consolidação verifica-se a relação:

$$v_f = (1 - v_v)v_{ff} \tag{3.37}$$

E a distância entre as duas fibras mais próximas, d, também vem dada em cada instante, por:

$$d^2 = \frac{2\pi r_f^2}{\sqrt{3}v_f} \tag{3.38}$$

Um novo arranjo fibra/matriz pode ser obtido considerando-se que a gota de polímero está rodeada por fibras alinhadas e que se dispõem no espaço segundo um hexágono, como se representa na figura seguinte. Este arranjo poderá ser mais realista no caso das partículas de polímero terem um diâmetro muito superior ao das fibras.

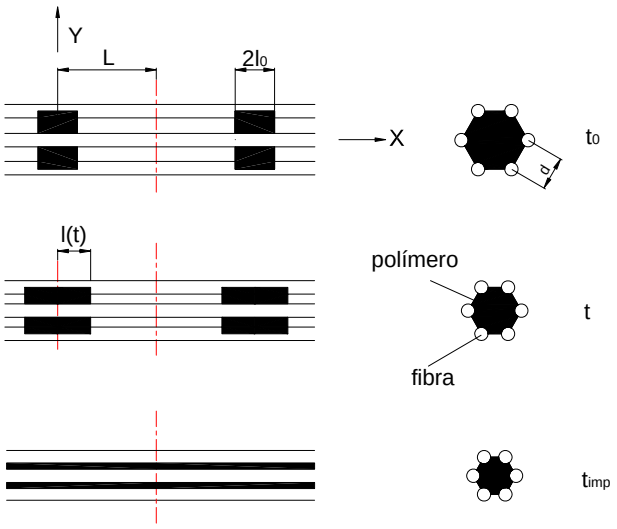


Figura 3.2 Modelo hexagonal de consolidação.

Utilizando uma abordagem semelhante à apresentada para o arranjo triangular, pode estabelecer-se o valor dos parâmetros que de seguida se apresentam, para o caso do modelo hexagonal:

- metade do comprimento das partículas de polímero no final da consolidação (L)

$$L = \frac{1}{3}\frac{{r_p}^3}{{r_f}^2}\frac{v_{ff}}{v_{pf}} \tag{3.39}$$

- tempo total de consolidação (t_{imp})

$$t_{imp} = \frac{\eta}{P_a}\frac{8}{135}\left(\frac{r_p}{r_f}\right)^6\left(\frac{v_{ff}}{v_{pf}}\right)^4 \tag{3.40}$$

- distância entre as duas fibras mais próximas do arranjo (d)

$$d = \sqrt{\frac{4\pi r_f^2}{3\sqrt{3}v_f}} \tag{3.41}$$

- expressão para o cálculo do comprimento inicial das partículas de polímero ($2l_0$)

$$\frac{4}{3}\pi r_p^3 = 2l_0(6\sqrt{3}l_0^2 - 4\pi r_f^2) \tag{3.42}$$

Finalmente, na consolidação do pré-impregnado por enrolamento filamentar, o tempo de permanência deste sob rolete de consolidação, se se desprezar a curvatura do mandril, pode ser estimado por:

$$\frac{L_c}{V_l} = \frac{\left(R_r^2 - (R_r + h_s - h_e)^2\right)^{0.5}}{V_l} \tag{3.43}$$

onde, V_l, é a velocidade linear do enrolamento e os outros parâmetros são os mostrados na Figura 3.3.

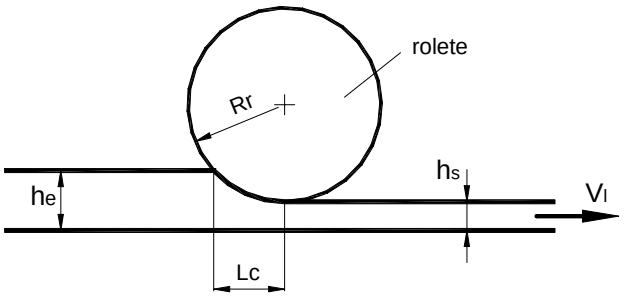


Figura 3.3 Geometria da zona de consolidação do enrolamento filamentar.

3.4 Teoria clássica dos laminados

A teoria clássica dos laminados (TCL) é a mais geralmente aceite para estudo do comportamento mecânico de estruturas compósitas [233-236]. Alguns aspectos desta teoria relevantes para o presente estudo são expostos a seguir.

De acordo com esta teoria, um laminado compósito é constituído por um empilhamento de camadas ortotrópicas, perfeitamente ligadas estruturalmente umas ás outras. São definidos dois sistemas de eixos coordenados: o sistema de eixos principal, (1, 2, 3) em que a direcção do eixo 1 coincide com a direcção das fibras e o sistema de eixos de aplicação das solicitações (x, y, z), como se pode ver Figura 3.4. O ângulo entre o eixo x e o eixo 1, medido no sentido anti-horário e no plano da camada é identificado pela letra θ.

Esta teoria considera as seguintes simplificações:

i) cada camada apresenta um comportamento linear elástico (lei de Hooke),

ii) embora as propriedades sejam anisotrópicas (variem com a direcção) são constantes em todos os pontos da mesma camada

iii) o laminado é submetido a um estado plano de tensão

iv) a distribuição das deformações é linear ao longo de toda a espessura do laminado e,

v) são negligenciáveis as deformações e tensões normais e de corte transversais ao plano do laminado.

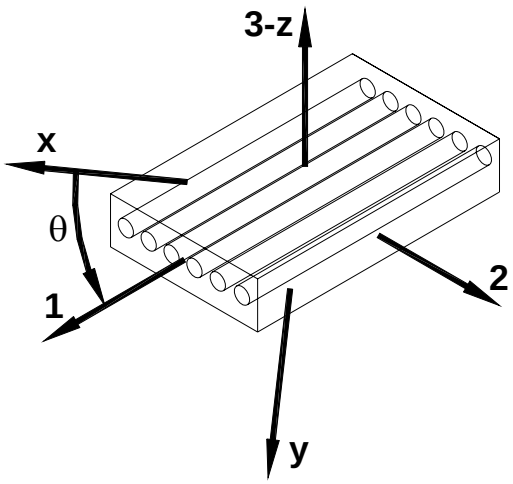


Figura 3.4 Sistemas de eixos principal (1, 2, 3) e na direcção da solicitação (x, y, z) de uma camada ortotrópica.

3.4.1 Propriedades dos laminados compósitos

Considerando as cargas externas aplicadas (forças e momentos) por unidade de comprimento no sistema de coordenadas global, x, y, z, (Fig. 3.5), as expressões gerais da relação tensão-deformação para um laminado genérico são dadas por:

$$\left\{\varepsilon^{o}\right\}_{xy} = \left[a^{*}\right]\left\{\sigma^{o}\right\}_{xy} + \frac{\left[b^{*}\right]}{3}\left\{\sigma^{f}\right\}_{xy} \tag{3.44}$$

e

$$\left\{\varepsilon^{f}\right\}_{xy} = \left[b^{*}\right]^{T}\left\{\sigma^{o}\right\}_{xy} + \left[d^{*}\right]\left\{\sigma^{f}\right\}_{xy} \tag{3.45}$$

onde:

$\left[a^*\right]=h[a]$, $\left[b^*\right]=\frac{h^2}{3}[b]$ e $\left[d^*\right]=\frac{h^3}{12}[d]$ são as matrizes de flexibilidade normalizadas e h é a espessura total do laminado.

$\{\kappa\}_{xy}$ é a matriz de curvaturas do laminado,

$\{\varepsilon^o\}_{xy}$, $\{\varepsilon^f\}_{xy}=\frac{h}{2}\{\kappa\}_{xy}$ são as deformações do plano médio (deformações de membrana) e da camada exterior (deformações de flexão) do laminado, respectivamente,

$\{\sigma^o\}_{xy}$ e $\{\sigma^f\}_{xy}$ são as tensões normalizadas de membrana e flexão, respectivamente,

$[a]$, $[b]$ e $[d]$ são as matrizes de flexibilidade e o índice, *T*, indica que a matriz é transposta.

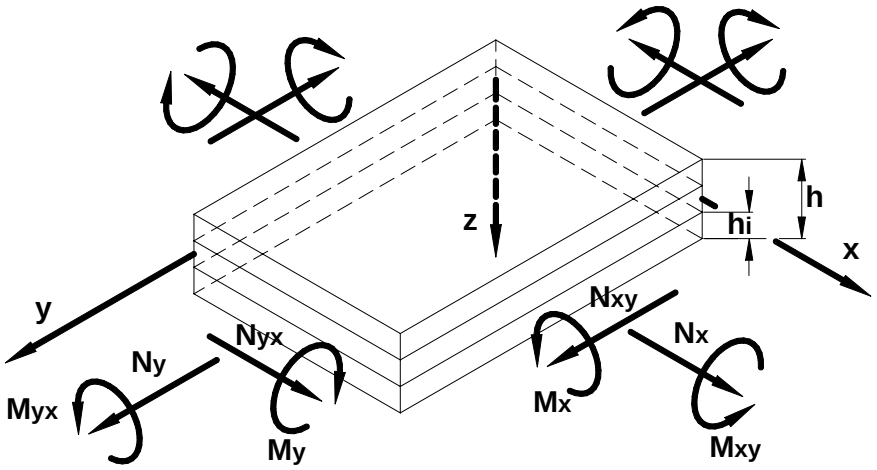


Figura 3.5 Sistema de coordenadas global e cargas externas por unidade de comprimento num laminado [82].

Os deslocamentos do laminado *u*, *v* e *w*, respectivamente, nas direcções x, y, e z, podem ser genericamente definidos como:

$$u = u^o(x,y) + zF_1(x,y) \tag{3.46}$$

$$v = v^o(x,y) + zF_2(x,y) \tag{3.47}$$

$$w = w^o(x,y) \tag{3.48}$$

onde,

u^0 é o deslocamento no plano médio do laminado segundo o eixo dos x,

v^0 é o deslocamento no plano médio do laminado segundo o eixo dos y e,

w^0 é o deslocamento do plano médio do laminado segundo o eixo dos z.

As funções F_1 e F_2 podem ser definidas a partir das expressões que anulam as deformações de corte segundo o eixo dos z, como:

$$\varepsilon_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = F_1(x,y) + \frac{\partial w}{\partial x} = 0 \tag{3.49}$$

e

$$\varepsilon_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} = F_2(x,y) + \frac{\partial w}{\partial y} = 0 \tag{3.50}$$

Em notação matricial as deformações totais do laminado podem, então, ser definidas como:

$$\{\varepsilon\}_{xy} = \begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^o \\ \varepsilon_y^o \\ \varepsilon_{xy}^o \end{Bmatrix} + z \begin{Bmatrix} \kappa_x \\ \kappa_y \\ \kappa_{xy} \end{Bmatrix} \tag{3.51}$$

onde, a matriz das deformações do plano médio do laminado é dada por:

$$\{\varepsilon^o\}_{xy} = \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^o \\ \varepsilon_y^o \\ \varepsilon_{xy}^o \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \dfrac{\partial u^o}{\partial x} \\ \dfrac{\partial v^o}{\partial y} \\ \dfrac{\partial u^o}{\partial y} + \dfrac{\partial v^o}{\partial x} \end{Bmatrix} \tag{3.52}$$

e a matriz das curvaturas por:

$$\{\kappa\}_{xy} = \begin{Bmatrix} \kappa_x \\ \kappa_y \\ \kappa_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} -\dfrac{\partial^2 \omega^o}{\partial x^2} \\ -\dfrac{\partial^2 \omega^o}{\partial y^2} \\ -2\dfrac{\partial^2 \omega^o}{\partial x \partial y} \end{Bmatrix} \tag{3.53}$$

Podendo, portanto, a matriz das deformações devidas à flexão ser definida como:

$$\{\varepsilon^f\}_{xy} = z\{\kappa\}_{xy} = z \begin{Bmatrix} \kappa_x \\ \kappa_y \\ \kappa_{xy} \end{Bmatrix} \tag{3.54}$$

Por outro lado, as matrizes normalizadas das tensões de membrana do laminado bem como das tensões de flexão podem ser definidas como:

$$\{\sigma^0\}_{xy} = \begin{Bmatrix} \sigma_x^0 \\ \sigma_y^0 \\ \sigma_{xy}^0 \end{Bmatrix} = \frac{1}{h}\{N\}_{xy} = \frac{1}{h} \begin{Bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \end{Bmatrix} \tag{3.55}$$

e

$$\{\sigma^f\}_{xy} = \begin{Bmatrix} \sigma_x^f \\ \sigma_y^f \\ \sigma_{xy}^f \end{Bmatrix} = \frac{6}{h^2}\{M\}_{xy} = \frac{6}{h^2} \begin{Bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{Bmatrix} \tag{3.56}$$

Podendo explicitar-se em relação às tensões as relações tensão-deformação para um laminado no sistema global de coordenadas, por inversão das Eqs. 3.44 e 3.45, como:

$$\left\{\sigma^{o}\right\}_{xy} = \left[A^{*}\right]\left\{\varepsilon^{o}\right\}_{xy} + \left[B^{*}\right]\left\{\varepsilon^{f}\right\}_{xy} \tag{3.57}$$

e

$$\left\{\sigma^{f}\right\}_{xy} = 3\left[B^{*}\right]^{T}\left\{\varepsilon^{o}\right\}_{xy} + \left[D^{*}\right]\left\{\varepsilon^{f}\right\}_{xy} \tag{3.58}$$

onde,

$$\left[A^{*}\right] = \frac{1}{h}\left[A\right] \tag{3.59}$$

$$\left[B^{*}\right] = \frac{2}{h^{2}}\left[B\right] \tag{3.60}$$

e

$$\left[D^{*}\right] = \frac{12}{h^{3}}\left[D\right] \tag{3.61}$$

são as matrizes de rigidez normalizadas do laminado.

Os termos da matriz de flexibilidade do laminado podem ser determinados a partir dos valores das constantes de engenharia do mesmo, isto é:

$$E_{x} = \frac{1}{a^{*}_{11}} \tag{3.62}$$

$$E_{y} = \frac{1}{a^{*}_{22}} \tag{3.63}$$

$$G_{xy} = \frac{1}{a^{*}_{66}} \tag{3.64}$$

$$E_{x}^{f} = \frac{1}{d^{*}_{11}} \tag{3.65}$$

$$E_{y}^{f} = \frac{1}{d^{*}_{22}} \tag{3.66}$$

$$\nu_{xy} = -\frac{a^{*}_{12}}{a^{*}_{11}} \tag{3.67}$$

$$\nu_{yx} = -\frac{a^{*}_{12}}{a^{*}_{22}} \tag{3.68}$$

Nas expressões anteriores, E_x^f e E_y^f representam a rigidez em flexão.

Também é possível determinar as matrizes rigidez do laminado no sistema de coordenadas global (x, y, z) a partir do somatório ponderado das matrizes rigidez de cada camada dado pelas seguintes expressões:

$$[A] = \sum_{i=1}^{n_c} \left[\overline{Q}\right]_i h_i \tag{3.69}$$

$$[B] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_c} \left[\overline{Q}\right]_i (z_i^2 - z_{i-1}^2) \tag{3.70}$$

$$[D] = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{n_c} \left[\overline{Q}\right]_i (z_i^3 - z_{i-1}^3) \tag{3.71}$$

onde,

n_c é o número de camadas do laminado,

[*A*], [*B*], e [*D*] são as matrizes de rigidez no plano, de acoplamento (membrana-flexão) e de flexão do laminado, respectivamente e,

$\left[\overline{Q}\right]_i$ é a matriz de rigidez da camada *i* do laminado no sistema de coordenadas global (x, y, z), h_i é a espessura da camada *i* e z_i é a coordenada no eixo dos z da superfície exterior da camada *i*.

As matrizes de flexibilidade ([*a*], [*b*] e [*d*]) do laminado podem ser determinadas a partir das matrizes de rigidez utilizando as seguintes transformações:

$$[a] = [A]^{-1} + [A]^{-1}[B]\left([D] - [B][A]^{-1}[B]\right)^{-1}[B][A]^{-1} \tag{3.72}$$

$$[b] = [A]^{-1}[B]\left[B\right]\left([D] - [B][A]^{-1}[B]\right)^{-1} \tag{3.73}$$

$$[d] = \left([D] - [B][A]^{-1}[B]\right)^{-1} \tag{3.74}$$

A matriz de rigidez, $\left[\overline{Q}\right]_i$, de cada camada, *i*, pode ser calculada para o sistema de coordenadas global x, y, z, por:

$$\left[\overline{Q}\right]_i = [T]^{-1}[Q]_i\left([T]^T\right)^{-1} \tag{3.75}$$

onde a matriz de transformação do sistema coordenado, [*T*], é definida por:

$$[T] = \begin{bmatrix} \cos^2\theta & sen^2\theta & 2\cos\theta sen\theta \\ sen^2\theta & \cos^2\theta & -2\cos\theta sen\theta \\ -sen\theta\cos\theta & sen\theta\cos\theta & \cos^2\theta - sen^2\theta \end{bmatrix} \tag{3.76}$$

onde $[Q]_i$ é a matriz de rigidez de cada camada no sistema de coordenadas principal (1, 2, 3), dada por:

$$[Q]_i = \begin{bmatrix} \frac{E_1}{1-\nu_{12}\nu_{21}} & \frac{\nu_{12}E_2}{1-\nu_{12}\nu_{21}} & 0 \\ \frac{\nu_{12}E_2}{1-\nu_{12}\nu_{21}} & \frac{E_2}{1-\nu_{12}\nu_{21}} & 0 \\ 0 & 0 & G_{12} \end{bmatrix} \tag{3.77}$$

Os valores das propriedades elásticas da camada podem ser calculadas a partir das constantes elásticas da fibra de reforço e da matriz bem como das respectivas fracções volúmicas.

A expressão seguinte permite calcular a fracção volúmica de fibras a partir da sua fracção mássica:

$$v_f = \frac{w_f \rho_p (1-v_v)}{\rho_f + w_f (\rho_p - \rho_f)} \tag{3.78}$$

onde,

v_f é a fracção volúmica das fibras,

w_f é a fracção mássica (ou ponderal) de fibras,

ρ_f e ρ_p são as densidades das fibras e da matriz, respectivamente e,

v_v representa o teor em vazios.

A fracção mássica de polímero, w_p, pode ser obtida pela expressão w_p = (1- w_f). Se o teor de vazios não for significativo pode simplificar-se a expressão anterior, considerando-se v_v = 0.

3.4.2 Propriedades da camada

As fibras de reforço influenciam significativamente o comportamento mecânico dos compósitos aumentando a rigidez e resistência mecânica da matriz polimérica. O tratamento teórico mais simples deste efeito é o que se obtém por aplicação da lei das misturas [16, 45, 82, 237-239]. Assim, considerando como nula a fracção volúmica de vazios, tem-se:

$$E_1 = E_f v_f + E_p (1-v_f) \tag{3.79}$$

em que,

E_1 é o módulo da camada na direcção das fibras,

E_f o módulo das fibras e,

E_p o módulo da matriz

Analogamente, para a resistência mecânica:

$$X = X_f v_f + X_p (1-v_f) \tag{3.80}$$

em que,

X é a resistência mecânica da camada na direcção das fibras,

X_f é a resistência das fibras e,

X_p é a resistência da matriz.

A expressão 3.80 deverá considerar-se apenas válida para fracções volúmicas de fibras superiores a 5% e quando a deformação na rotura das fibras for inferior à da matriz (o que acontece na maioria dos casos práticos e, em particular, para as fibras e matriz utilizadas neste trabalho).

Na prática e para os materiais usados neste trabalho, os valores do módulo e da resistência mecânica da matriz são muito menores que os correspondentes valores para as fibras, pelo que as expressões 3.79 e 3.80 poderão ser simplificadas para:

$$E_1 \approx E_f v_f \tag{3.81}$$

e

$$X \approx X_f v_f \tag{3.82}$$

Por outro lado, também o coeficiente de Poisson maior pode ser estimado com base na lei das misturas [82, 237], sendo dado por:

$$\nu_{12} = \nu_f v_f + \nu_p (1 - v_f) \tag{3.83}$$

em que,
ν_{12} é o coeficiente de Poisson maior,
ν_f é o coeficiente de Poisson das fibras e,
ν_p é o coeficiente de Poisson do polímero.

Os resultados experimentais mostraram que é difícil obter as propriedades dos compósitos na direcção transversal ás fibras de reforço sendo estas, na prática, muitas vezes estimadas a partir do conhecimento das propriedades das fibras e da matriz. As equações mais simples que permitem calcular estas propriedades são inversas da lei das misturas. Parte-se do princípio que o mesmo estado de tensão se desenvolve nas fibras e matriz, na direcção transversal. Então, teremos a seguinte expressão para o módulo de elasticidade na direcção transversal às fibras, E_2:

$$E_2 = \frac{E_f E_p}{E_f (1 - v_f) + E_p v_f} \tag{3.84}$$

De maneira análoga, o módulo transversal, G_{12}, pode ser estimado por:

$$G_{12} = \frac{G_f G_p}{G_f (1 - v_f) + G_p v_f} \tag{3.85}$$

em que, G_p e G_f são os módulos transversais da matriz e das fibras, respectivamente.

Se assumirmos que quer as fibras quer a matriz são materiais isotrópicos, teremos as seguintes relações para o cálculo dos respectivos módulos transversais:

$$G_f = \frac{E_f}{2(1+\nu_f)} \tag{3.86}$$

e

$$G_p = \frac{E_p}{2(1+\nu_p)} \tag{3.87}$$

Finalmente, o coeficiente de Poisson menor (ν_{21}) pode ser calculado considerando a relação entre os coeficientes de Poisson e os módulos de Young, para o caso de um material elástico [240]:

$$\nu_{21} = \nu_{12}\frac{E_2}{E_1} \tag{3.88}$$

A resistência mecânica na direcção transversal às fibras de reforço é sempre inferior à resistência da matriz. A rotura da camada pode ocorrer quer por rotura das interfaces quer por rotura da própria matriz, tudo dependendo da qualidade da ligação fibra/matriz. A equação seguinte permite estimar a resistência mecânica da camada na direcção transversal às fibras de reforço, *Y* [241]:

$$Y = X_p \frac{1-2\sqrt{\frac{\nu_f}{\pi}}\left(1-\frac{E_p}{E_f}\right)}{1-\nu_f\left(1-\frac{E_p}{Ef}\right)} \tag{3.89}$$

Na prática e para os materiais usados neste trabalho, o valor do quociente E_p/E_f pode ser considerado próximo de zero, o que permite simplificar a Eq. 3.89 para:

$$Y = X_p \frac{1-2\sqrt{\frac{\nu_f}{\pi}}}{1-\nu_f} \tag{3.90}$$

Segundo [242], a resistência ao corte da camada (*S*) pode ser calculada através da equação seguinte:

$$S = S_p\left[1-\left(\sqrt{\nu_f}-\nu_f\right)\left(1-\frac{G_p}{G_f}\right)\right] \tag{3.91}$$

onde S_p é resistência ao corte da matriz.

Sendo a matriz um material considerado isotrópico, o valor de S_p pode ser calculado como:

$$S_p = \frac{X_p}{2} \tag{3.92}$$

Se o sistema de eixos principal não coincidir com o sistema de eixos das solicitações, pode ser útil o cálculo das constantes elásticas nesse sistema de eixos. As equações seguintes permitem realizar esse cálculo:

$$\frac{1}{E_x} = \frac{\cos^4\theta}{E_1} + \frac{\sin^4\theta}{E_2} + \frac{1}{4}\left(\frac{1}{G_{12}} - \frac{2\nu_{12}}{E_1}\right)\sin^2(2\theta) \tag{3.93}$$

$$\frac{1}{E_y} = \frac{\sin^4\theta}{E_1} + \frac{\cos^4\theta}{E_2} + \frac{1}{4}\left(\frac{1}{G_{12}} - \frac{2\nu_{12}}{E_1}\right)\sin^2(2\theta) \tag{3.94}$$

$$\frac{1}{G_{xy}} = \frac{1}{E_1} + \frac{2\nu_{12}}{E_1} + \frac{1}{E_2} - \left(\frac{1}{E_1} + \frac{2\nu_{12}}{E_1} + \frac{1}{E_2} - \frac{1}{G_{12}}\right)\cos^2(2\theta) \tag{3.95}$$

$$\nu_{xy} = E_1\left[\frac{\nu_{12}}{E_1} - \frac{1}{4}\left(\frac{1}{E_1} + \frac{2\nu_{12}}{E_1} + \frac{1}{E_2} - \frac{1}{G_{12}}\right)\sin^2(2\theta)\right] \tag{3.96}$$

$$\nu_{yx} = \nu_{xy}\frac{E_y}{E_x} \tag{3.97}$$

em que,
E_x é o módulo na direcção do eixo dos x
E_y é o módulo na direcção do eixo dos y
G_{xy} é o módulo transversal no plano da camada (x-y) e,
ν_{yx} é coeficiente de Poisson menor no plano x-y.

3.4.3 Rotura dos compósitos

A análise da rotura de um laminado compósito é mais difícil que o estabelecimento do seu comportamento elástico. De facto, sendo a resistência do compósito praticamente determinada pela resistência das fibras é muito dependente da direcção. Assim, a resistência da camada na direcção das fibras é muito maior do que na direcção transversal a elas. Adicionalmente, a resistência à compressão nestas direcções pode ser bastante diferente da correspondente resistência à tracção.

A rotura de um compósito é normalmente prevista por comparação das tensões ou deformações que cada camada pode suportar nas direcções principais com as que resultam da aplicação de esforços exteriores através de um dos seguintes critérios de rotura: i) critério da tensão máxima admissível, ii) critério da máxima deformação admissível, ou seguintes critérios quadráticos: iii) critério de Tsai-Hill, iv) o critério de Tsai-Wu e o v) critério de Hoffman [82, 243]. Finalmente, a rotura do compósito é normalmente determinada utilizando o principio 'First Ply Failure – (FPF)' o qual associa a rotura total do laminado à rotura da camada mais fraca.

Na prática o critério de rotura mais utilizado é o de Tsai-Hill. Os dois primeiros critérios referidos praticamente só se utilizam para prever a rotura de camadas sujeitas a esforços que actuem numa das suas direcções principais e o critério de Tsai-Wu, muito embora tenha a melhor correlação com os

dados experimentais, obriga à realização de ensaios de tensão biaxial pouco usuais e difíceis de realizar. Por sua vez, o critério de Hoffman, ao considerar como diferentes os valores da resistência à tracção e compressão em cada lâmina, obriga à realização de ensaios de resistência à compressão que também são difíceis de realizar.

Assim, no presente trabalho, a rotura dos laminados foi prevista pelo critério de Tsai-Hill considerando-se válido o princípio da rotura da camada mais fraca – FPF. Este critério prevê que a rotura ocorra na camada mais fraca, quando nela se verifica a seguinte expressão:

$$\left(\frac{\sigma_1}{X}\right)^2 - \frac{\sigma_1\sigma_2}{X^2} + \left(\frac{\sigma_2}{Y}\right)^2 + \left(\frac{\tau_{12}}{S}\right)^2 = 1 \qquad (3.98)$$

onde σ_1, σ_2 e τ_{12} são as tensões normais e de corte desenvolvidas na camada segundo as direcções principais e, X, Y e S são as tensões de rotura normais e de corte da camada considerada.

3.5 Cálculo de estruturas tubulares de enrolamento filamentar

O enrolamento filamentar conduz à obtenção de estruturas muito anisotrópicas, normalmente com simetria axial e que apresentam um ângulo helicoidal característico das fibras de reforço (ϕ). Um exemplo típico são as estruturas tubulares, com a geometria característica mostrada na Figura 3.6.

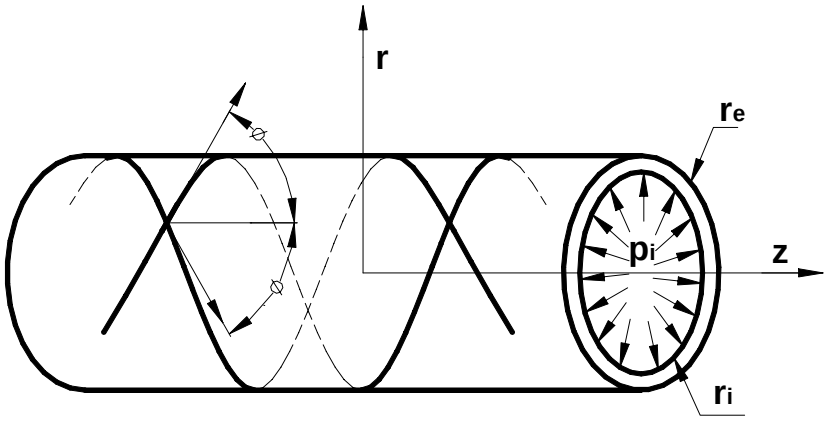


Figura 3.6 Geometria característica de um tubo de enrolamento filamentar.

A teoria do material ideal reforçado com fibras estabelece as equações dos campos de deslocamentos (u, v, w), em coordenadas polares (r, θ, w), utilizando funções de forma (ψ) bem como a equação de compatibilidade dos deslocamentos [244]. Os deslocamentos são dados por:

$$u = \frac{r}{t_f{}^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} - \frac{1}{r}\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2} \tag{3.99}$$

$$v = \frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial\theta} \tag{3.100}$$

$$w = -\frac{\partial\psi}{\partial z} \tag{3.101}$$

A equação de compatibilidade dos deslocamentos é dada por:

$$\frac{\partial^3\psi}{\partial r\partial z^2} - \frac{t_f{}^2}{r^2}\frac{\partial^3\psi}{\partial r\partial\theta^2} + \frac{2-t_f{}^2}{r}\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{t_f{}^2}{r^3}\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2} = 0 \tag{3.102}$$

onde t_f representa a tangente de ϕ.

Uma percentagem significativa das estruturas tubulares produzidas destinam-se ao transporte ou armazenagem de fluidos sob pressão. Como para esta solicitação, os deslocamentos radiais (u) são apenas função do raio, a equação 3.99 pode simplificar-se de forma a obter-se:

$$\psi(r,z) = \frac{1}{2}t_f{}^2 z^2\frac{u}{r} \tag{3.103}$$

E a equação 3.102 permite escrever:

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{u}{r}\right) + \frac{2-t_f{}^2}{r}\frac{u}{r} = 0 \tag{3.104}$$

Obtendo-se como soluções para os deslocamentos:

$$u = Cr^{t_f{}^2-1} \tag{3.105}$$

$$v = 0 \tag{3.106}$$

e

$$w = -Ct_f{}^2 zr^{t_f{}^2-2} \tag{3.107}$$

onde C é uma constante arbitraria.

As deformações podem, então, calcular-se como:

$$\varepsilon_r = \frac{\partial u}{\partial r} = C(t_f{}^2 - 1)r^{t_f{}^2-2} \tag{3.108}$$

$$\varepsilon_\theta = \frac{u}{r} + \frac{1}{r}\frac{\partial v}{\partial\theta} = Cr^{t_f{}^2-2} \tag{3.109}$$

$$\varepsilon_z = \frac{\partial w}{\partial z} = Ct_f{}^2 r^{t_f{}^2-2} \tag{3.110}$$

Se a tubagem em análise puder ser considerada de 'paredes finas' (devendo, para isso, verificar-se a condição $r_i \rangle 10 \cdot (r_e - r_i)$ [69]), e estiver sujeita a uma solicitação de pressão interior, as tensões desenvolvidas em toda a tubagem serão dadas por:

$$\sigma_\theta = \frac{p_i r_i}{r_e - r_i} \tag{3.111}$$

$$\sigma_z = \frac{p_i r_i}{2(r_e - r_i)} \tag{3.112}$$

$\sigma_r = -p_i$, nos pontos da superfície interior (3.113)

e

$\sigma_r = 0$, nos pontos da superfície exterior (3.114)

onde

r_e é o raio exterior da tubagem,
r_i é o raio interior,
σ_θ é a tensão circunferencial,
σ_z é a tensão longitudinal (segundo z),
σ_r é a tensão radial, e,
p_i é a pressão interior aplicada.

Por outro lado, ainda na condição da tubagem ser considerada de paredes finas, se atentarmos nas expressões obtidas para as deformações, podemos considerá-las praticamente constantes ao longo de toda a sua espessura.

Como se poderá observar ainda, σ_r é substancialmente menor do que σ_θ, pelo que é comum ignorar o seu valor. Se a tubagem não estiver sujeita a qualquer pressão na direcção longitudinal, a componente σ_z =0.

Nestas condições particulares, pode-se escrever a expressão simplificada seguinte, onde *E* caracteriza a rigidez do laminado $(\pm\theta)_n$ que constitui a tubagem:

$$\sigma_\theta = E\varepsilon_\theta \tag{3.115}$$

De uma maneira aproximada, pode-se ainda escrever que:

$$\varepsilon_\theta = \frac{\Delta r}{r} \tag{3.116}$$

onde Δr representa uma variação do raio da tubagem.

CAPÍTULO IV

4 Procedimento experimental

4.1 Introdução

Neste capítulo descrevem-se as matérias-primas usadas para fabrico dos pré-impregnados e resumem-se os principais procedimentos de ensaios a que elas e os pré-impregnados e compósitos produzidos foram sujeitos.

Após uma breve apresentação e justificação das matérias-primas empregues na produção dos pré-impregnados de matriz termoplástica, os ensaios são descritos pela seguinte ordem:

i) ensaios de matérias-primas;

ii) ensaios de pré-impregnados de matriz termoplástica produzidos;

iii) ensaios de compósitos transformados a partir dos pré-impregnados fabricados.

As matérias-primas foram, essencialmente, objecto de ensaios que tinham como principais objectivos a caracterização das dimensões das partículas do termoplástico em pó utilizado e a determinação das suas propriedades reológicas, mecânicas e térmicas.

A caracterização dimensional das partículas bem como a determinação das propriedades reológicas e térmicas do polímero tornava-se indispensável à validação do modelo de consolidação apresentado no Capítulo III que é discutida no Capítulo VI. Por sua vez, a verificação do comportamento mecânico dos compósitos transformados por comparação com as previsões teóricas esperadas tornou também indispensável que se determinassem as propriedades mecânicas nas matérias-primas utilizadas.

Os pré-impregnados foram, essencialmente, objecto de ensaios que visaram o controlo e monitorização da sua produção, nomeadamente, determinação do teor em reforço e sua observação macroscópica e microscópica.

Para caracterizar e avaliar, de forma conveniente, o desempenho mecânico dos compósitos de matriz termoplástica produzidos a partir dos pré-impregnados, placas fabricadas por compressão a quente e tubos obtidos por enrolamento filamentar foram, finalmente, também submetidos a um considerável número de ensaios mecânicos e de determinação do teor dos constituintes.

4.2 Matérias primas

4.2.1 Fibras de reforço utilizadas na produção de *towpregs*

Na produção dos *towpregs* utilizaram-se mechas de fibra de vidro tipo E de 2400 Tex da Owens Corning, refª 305E-TYPE 30 DIRECT ROVING, com as características expostas na ficha técnica que se apresenta no Anexo I. Estas mechas são comercializadas na forma de bobinas com desenrolamento pelo interior e com um tratamento de superfície recomendado pelo fabricante para utilização com matrizes de Polipropileno. A sua aquisição no mercado nacional não é fácil, visto não terem, presentemente, qualquer aplicação na indústria portuguesa. As mechas utilizadas têm um peso linear de 2,4 g/m (Tex=2400) e uma densidade de 2,56. Este peso linear corresponde a valores correntemente utilizados na indústria de produção em massa, embora o emprego de mechas com menor peso linear permitisse obter compósitos com melhores propriedades mecânicas [106].

No âmbito de outro trabalho [245], determinou-se experimentalmente, por difracção laser, um diâmetro médio de 13,7 ± 2 μm para os filamentos constituintes das mechas da fibra de vidro usadas. Deve notar-se que este valor é cerca de 20% inferior aos 17 μm indicados pelo fabricante.

Sendo importante preocupação deste trabalho produzir *towpregs* de baixo custo que pudessem competir com outros pré-impregnados comerciais de uso corrente, a selecção das fibras de vidro para material de reforço tornou-se óbvia. Quando comparadas com outros reforços comerciais correntes, elas são as mais competitivas em termos da razão desempenho/custo devido ao seu preço mais baixo, como comprova o facto de representarem a esmagadora maioria do mercado actual dos compósitos (cerca de 98 % [246]).

As consultas comerciais efectuadas também demonstraram que a grande maioria dos pré-impregnados de matriz termoplástica actualmente disponíveis no mercado se destinam essencialmente a aplicações avançadas (como por exemplo, nas indústrias aeroespacial e de defesa), pelo que se apresentam quase sempre reforçados com fibras de carbono. Este facto reforçou a necessidade de se estudarem alternativas mais económicas onde se empregassem reforços de fibra de vidro, os únicos capazes de poderem vir a ter sucesso em mercados de grande consumo no curto e médio prazo.

Deve-se, ainda, referir que foram, muitas vezes, encontrados defeitos ao longo das bobinas de mechas de fibra de vidro usadas neste trabalho. O entrelaçamento indevido de mechas de filamentos (ver Fig. 4.1) foi um dos mais frequentemente verificados. Este defeito causa aglomerações indesejadas de fibras à entrada do espalhador do *towpregger* que obrigam a paragens na produção. Como só após o corte das fibras se pode recomeçar o funcionamento automático do equipamento, houve necessidade de proceder à repetição de inúmeros ensaios durante a produção de *towpregs*.

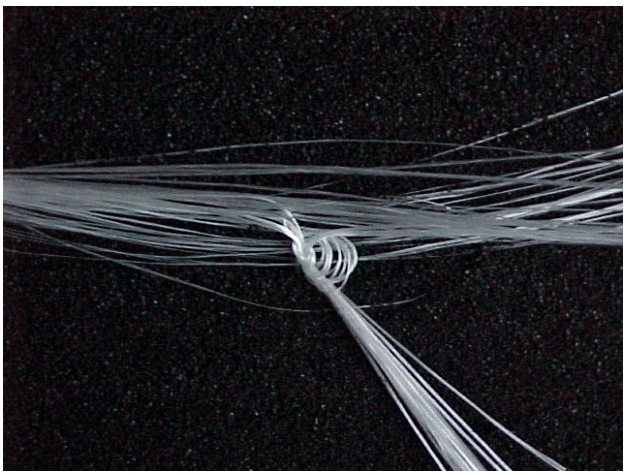


Figura 4.1 Defeito numa mecha de fibra de vidro.

4.2.2 Termoplástico utilizado na produção de *towpregs'*

O polipropileno em pó utilizado neste trabalho foi adquirido à ICO Polymers France (refª ICORENE 9184B P). Na Tabela 4.1 podem ver-se as principais características deste material de cor preta e, actualmente, bastante utilizado no fabrico de peças por moldação rotacional. No anexo I pode consultar-se, com maior detalhe, a folha de propriedades fornecida pelo fabricante, podendo outras propriedades típicas do polipropileno ser consultadas na ampla bibliografia existente (por exemplo, ref.ª [247]).

Tabela 4.1 Propriedades do polipropileno ICORENE 9184B P

Propriedade	Unidade	Valor
Densidade	g/l	0,905
HDT (0,45 MPa)	ºC	73
Tensão de rotura em tracção	MPa	30
Módulo em flexão	MPa	1300
Granulometria:	-	-
> 710 μm	% máxima	5
< 200 μm	% máxima	15

As principais razões que levaram a escolher este polímero semicristalino, com propriedades mecânicas e estabilidade térmica bastante razoáveis, como matriz para os *towpregs* produzidos neste trabalho, foram:

- o baixo custo do material, em que também se alicerça a sua grande aceitação comercial, especialmente pela indústria automóvel [248], e o enorme crescimento da aplicação do polipropileno que se tem vindo a verificar [83],
- as boas garantias que o polipropileno nos dava de manutenção das suas propriedades mecânicas às temperaturas de serviço requeridas pela grande maioria das aplicações em

mercados de grande consumo, bem como, a sua baixa densidade, excelente resistência ao impacto e bom isolamento eléctrico [249]. De facto, embora as propriedades mecânicas do polipropileno não se possam considerar muito elevadas, deve-se relembrar que as propriedades mecânicas finais dos compósitos reforçados com fibras longas ou contínuas são essencialmente determinadas pelas propriedades mecânicas das fibras de reforço e pelo seu teor e não, propriamente, pelas propriedades da matriz,

- o excelente cociente desempenho/densidade e, sobretudo, desempenho/custo que o polipropileno apresenta [250],
- a boa resistência química do PP, e,
- a facilidade de processamento do PP. A temperatura relativamente baixa de "amolecimento" do PP, para além de se traduzir numa importante economia energética, facilita os processos de produção e posterior transformação dos pré-impregnados [251].

4.2.3 Caracterização dimensional do polipropileno em pó

A aplicação do modelo apresentado no Capítulo III à consolidação dos *towpregs* requer a determinação do diâmetro ou raio das partículas do polímero usado como matriz. Sendo o termoplástico amolecido e fundido durante as fases de aquecimento a que é submetido, respectivamente, no decurso da produção dos *towpregs* e, sobretudo, imediatamente antes e durante a sua subsequente transformação, a hipótese das partículas de polímero serem aproximadamente esféricas durante a consolidação parece verosímil dado elas, na passagem pelo estado líquido, tenderem a tomar essa forma por ela corresponder ao seu estado de tensão superficial mínima.

Assim sendo, a forma adequada de estimar o diâmetro/raio das partículas de polipropileno em pó passaria pela determinação do seu volume inicial. A inexistência de ensaios expeditos e eficazes de determinação do volume inicial de partículas fez, no entanto, com que no presente trabalho se recorresse a métodos experimentais de observação e medição bidimensional da área projectada das partículas do polipropileno em pó para avaliação da sua forma, tamanho e diâmetro. As técnicas usadas foram a microscopia (óptica e electrónica de varrimento) e a separação das partículas por tamanhos através da passagem do polipropileno em pó por uma bateria de peneiros em vibração com malha de dimensão conhecida.

A microscopia foi essencialmente usada para observar a forma, distribuição e condições de adesão das partículas de polímero às fibras nos *towpregs*. Embora a técnica, sobretudo, se associada a meios computacionais de análise de imagem, permitisse contar e medir com precisão as dimensões das áreas projectadas das partículas, foi considerada demasiado morosa para ser utilizada na determinação de

valores representativos da distribuição de tamanhos e, consequentemente, das dimensões médias (diâmetro/raio) das partículas do polipropileno em pó.

Optou-se, por isso, por utilizar na determinação das dimensões médias das partículas a retenção das partículas do polipropileno em pó de diferentes tamanhos numa bateria de peneiros, em vibração e com malha de dimensão conhecida. A técnica ao permitir analisar muito mais rapidamente um maior número de partículas de polipropileno em pó que a microscopia, para além de assegurar a determinação de valores médios mais representativos para as dimensões obtidas podia ainda ser adoptada, industrialmente, para separar as partículas de tamanho pretendido para produzir *towpregs*.

Após passagem do termoplástico em pó pelo conjunto de peneiros as suas partículas foram divididas em classes de acordo com o seu tamanho. Sabendo-se que as partículas retidas em cada peneiro têm diâmetro superior à abertura da sua malha e inferior ao da malha do peneiro imediatamente anterior, assumindo uma distribuição uniforme de tamanhos das partículas entre os dois limites anteriores, atribui-se a cada classe um diâmetro igual à média das dimensões das malhas destes dois peneiros. Definido o diâmetro, calculado o volume e pesadas as partículas retidas em cada peneiro, calculou-se o número de partículas de cada classe a partir da massa volúmica do polímero. Embora eficaz, podem ser apontadas as seguintes desvantagens a esta técnica:

i) torna-se impossível dividir em classes de tamanho as partículas que passam o peneiro com menor abertura de malha (63 μm),

ii) torna-se também impossível conhecer exactamente as dimensões e a distribuição dos tamanhos das partículas dentro de cada classe, e,

iii) ser difícil aplicar funções densidade à análise aos resultados de distribuição de tamanhos das partículas obtidos por os peneiros disponíveis condicionarem o número e os limites das diferentes classes.

4.2.3.1 Análise por microscopia electrónica de varrimento (SEM)

Apesar de se ter usado inicialmente um microscópio óptico de reflexão para observar as partículas de polímero, decidiu-se utilizar o microscópio electrónico para se conseguir visualizar com clareza a geometria das partículas de menores dimensões.

Assim, a forma e dimensões das partículas de polipropileno em pó usadas neste trabalho foram por diversas vezes observadas num microscópico electrónico de varrimento JEOL JSM-6301F. As observações incidiram tanto sobre amostras directamente provenientes das embalagens adquiridas de polipropileno em pó como de amostras de material com granulometria já controlada por passagem numa bateria de peneiros com malhas de abertura conhecida.

Inicialmente, as amostras foram coladas num suporte cilíndrico de alumínio usando um adesivo epóxido. Seguidamente, aplicou-se uma fina camada de uma solução à base de ouro na superfície das partículas da amostra a ser observada, tendo-se, finalmente, procedido à avaliação morfológica e do tamanho das partículas de polipropileno em pó no microscópio.

As observações realizadas com amostras quer do *towpreg* ou PCT quer do compósito que resultante da consolidação destes pré-impregnados foram realizadas sujeitando as amostras respectivas a um procedimento semelhante ao descrito para o caso das partículas de polímero.

4.2.3.2 Ensaios com peneiros

Como atrás se referiu, fez-se passar o polipropileno em pó por uma bateria de peneiros com abertura de malha conhecida para determinar o diâmetro das suas partículas por esta técnica permitir obter, mais rapidamente e usando um equipamento menos dispendioso, resultados mais fiáveis que a microscopia.

Os ensaios foram realizados sobre duas amostras com cerca de 100 g retiradas de um dos sacos adquiridos com cerca de 40 kg de polímero em pó. Uma das amostras foi retirada do lado da abertura do saco e a outra da sua parte inferior. De acordo com os procedimentos recomendados pela ASTM [252], utilizou-se um equipamento constituído por um empilhamento contendo, no máximo, oito peneiros circulares com diâmetro aproximado de 200 mm, com aberturas de malha progressivamente menores, e um recipiente de retenção do pó de polipropileno que atravessou o último peneiro.

A fim de estabelecer a bateria de peneiros a utilizar, realizaram-se ensaios preliminares que permitiram verificar que no peneiro nº 20 da ASTM E11-95, a que corresponde uma abertura de malha de 850 μm, não ficavam retidos grãos de polímero, a menos de vestígios, com massa inferior a 0,01 g. Decidiu-se, assim, utilizar inicialmente uma bateria constituída pelos peneiros números 30, 40, 50, 60, 80, 120, 170 e 230 de acordo com a norma ASTM E11-95, a que correspondem, respectivamente, as aberturas de malha de 600, 425, 300, 250, 180, 125, 90 e 63 (μm).

Após colocar o polipropileno em pó no peneiro com maior abertura de malha, a bateria de peneiros foi posta em vibração durante cerca de 20 min. No recipiente final ficaram depositadas as partículas de polipropileno com diâmetro inferior 63 μm. Concluído o ensaio, a massa de partículas que ficou em cada peneiro e no recipiente foi pesada numa balança electrónica com precisão de 0,01 g.

A frequência mássica de partículas de polipropileno retidas em cada peneiro foi calculada através da expressão:

$$f_{im} = \frac{m_i}{M} \tag{4.1}$$

onde,

f_{im} é a frequência mássica de partículas para a classe de tamanhos i,

m_i massa de partículas na classe i, e,
M massa total de partículas.

Seguidamente calculou-se o número de partículas associado a cada classe, n_i, considerando-se as partículas perfeitamente esféricas e com um diâmetro médio, $\bar{d}$, correspondente ao valor médio de cada classe i, através de:

$$n_i = \frac{m_i}{\rho_p V_i} \tag{4.2}$$

onde, ρ_p, é a massa específica do polipropileno e, V_i, o volume de cada partícula de cada classe i calculado por:

$$V_i = \frac{\pi\left(\bar{d}\right)^3}{6} \tag{4.3}$$

A frequência relativa de partículas em termos de número de partículas pode, então, também ser calculada como:

$$f_i = \frac{n_i}{N} \tag{4.4}$$

onde, f_i, é a frequência relativa de partículas na classe i em termos de número de partículas e o número total de partículas, N, é obtido por:

$$N = \sum_{i=1}^{n_t} n_i \tag{4.5}$$

onde n_t é o número total de classes considerada.

Dado ter-se verificado que o maior número de partículas ficava retido entre os peneiros números 60 e 120, decidiu-se utilizar ainda os peneiros números 70 e 100, a que correspondem, respectivamente, aberturas de malha de 212 e 150 μm, a fim de se obterem resultados mais fidedignos. Para isso, repetiu-se o procedimento anterior usando a seguinte bateria de peneiros: números 60, 70, 80, 100, 120 e o recipiente.

Repare-se que neste último empilhamento, se intercalou o peneiro números 70 entre os peneiros n^{os} 60 e 80 e o peneiro n^{o} 100 entre os peneiros n^{os} 80 e 120 anteriormente utilizados. Deste modo é possível calcular a quantidade de partículas de polipropileno que ficariam retidas nestes dois peneiros se eles tivessem sido utilizados na série inicialmente considerada, corrigindo-a e completando-a. De facto, pode calcular-se a fracção de massa de polímero que teria sido retida pelo peneiro n^{o} 70, como se ele tivesse sido incluído na bateria inicial de peneiros inicialmente utilizada, através de:

$$1 - \frac{m_{80}}{m_{70} + m_{80}} \tag{4.6}$$

onde, m_{70} e m_{80} são as massa retidas nos peneiros nos 70 e 80, respectivamente.

A fracção mássica que seria retida pelo peneiro nº 100 foi, de igual modo, obtida a partir de cociente semelhante considerando a massa de partículas retida no peneiro nº 120.

Para caracterizar a granulometria do polipropileno em pó utilizado, foram calculadas, a partir das frequências acumuladas, as medianas em termos de número e de massa de partículas. A mediana determinou-se como o valor do número e/ou da massa de partículas correspondente a uma percentagem acumulada de 50 %. A média e a variância das dimensões das partículas foram, por outro lado, calculadas a partir da distribuição de Weibull que melhor se aproximava da distribuição de granulometrias determinada experimentalmente.

Neste trabalho, a bateria de oito peneiros inicialmente utilizada foi também empregue para determinação da distribuição de tamanhos de partículas em amostras do polipropileno em pó depositado na câmara de deposição do equipamento de produção de *towpreg* após oito horas de produção em contínuo.

4.2.4 Caracterização reológica do polipropileno

De acordo com o modelo apresentado no Capítulo III, a viscosidade do polímero é outra das propriedades que mais influencia a consolidação dos *towpregs*. No caso dos termoplástico, sabe-se que esta propriedade depende não só da temperatura mas também da taxa de deformação aplicada. Por este facto, usou-se um reómetro de pratos paralelos para determinar a viscosidade do polipropileno na gama de temperaturas e taxas de corte a que se procedeu à consolidação dos *towpregs*.

4.2.4.1 Técnica

A viscosidade do polipropileno foi determinada experimentalmente, a quatro temperaturas diferentes (200, 240, 280 e 320 ºC), num reómetro de pratos paralelos TA Instruments Weissenberg capaz de aplicar, em varrimento de frequência, uma amplitude controlada de tensão de corte a todos os provetes. A técnica é correntemente utilizada em estudos reológicos de polímeros fundidos e materiais muito viscosos [253, 254]. No ensaio, realizado em modo dinâmico, o provete é submetido a uma tensão de corte sinusoidal aplicada através do prato superior do reómetro, sendo o correspondente deslocamento angular (também com carácter sinusoidal) medido por um transdutor.

Um provete polimérico, com forma de disco, é colocado entre os dois pratos do reómetro que se encontram previamente aquecidos à temperatura de ensaio. Aplica-se, então, ao provete, através do prato superior do reómetro, uma tensão oscilatória de corte, $\tau^*(\omega)$, com frequência, f_r, determinada pela seguinte expressão:

$$\tau^* = \frac{F_0}{S_r} e^{i\omega t} \tag{4.7}$$

onde,
F_0 é a amplitude da força aplicada,
S_r área do prato do reómetro,
ω frequência angular ($\omega=2\pi f_r$),
t tempo e,
i unidade imaginária.

Para a frequência angular aplicada, a correspondente deformação angular, ($\gamma^*(\omega)$), também de carácter oscilatório e que se encontra desfasada da tensão aplicada, é calculada por:

$$\gamma^* = \frac{a_0}{h} e^{i(\omega t - \varphi_d)} \tag{4.8}$$

sendo,
a_0 a amplitude de deslocamento do prato,
h a espessura da amostra e,
φ_d o ângulo de desfasamento

e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}^*$) dada por:

$$\dot{\gamma}^* = \frac{a_0}{h} e^{i(\omega t - \varphi_d + \pi/2)} \tag{4.9}$$

Sendo o módulo complexo de corte, G^*, definido como o cociente entre a tensão e a deformação de corte, a sua parte real, G', habitualmente designada por módulo elástico, pode calcular-se através de:

$$G' = \frac{F_0 h}{S_r a_0} \cos(\varphi_d) \tag{4.10}$$

e a sua parte imaginária, G'', designada por módulo dissipativo, por:

$$G'' = \frac{F_0 h}{S_r a_0} sen(\varphi_d) \tag{4.11}$$

A parte real e imaginária, respectivamente, η' e η'', da viscosidade complexa (ou dinâmica), η^*, que é definida como o cociente entre a tensão e a taxa de deformação, podem ser calculadas, de forma idêntica, através de:

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \tag{4.12}$$

e

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \tag{4.13}$$

Uma ampla análise de resultados experimentais obtidos de ensaios com uma grande variedade de polímeros permitiu estabelecer a seguinte relação entre o valor absoluto da viscosidade dinâmica

(função da frequência angular) e a viscosidade de corte (função da taxa de deformação), conhecida como regra de Cox-Merz [255-257]:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left|\eta^*(\omega)\right|_{\omega=\dot{\gamma}} \tag{4.14}$$

em que o valor absoluto da viscosidade dinâmica vem dado por:

$$\left|\eta^*(\omega)\right| = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} \tag{4.15}$$

Por forma a garantir que o polímero se encontra numa zona de comportamento linear à máxima amplitude de deformação aplicada, onde o comportamento reológico do material se pode considerar como independente da amplitude de deformação, todos os ensaios foram realizados com uma amplitude da tensão de corte aplicada de 50 Pa. Para estes valores baixos da tensão de corte, a correspondente amplitude da deformação situou-se abaixo dos 0,4 em todos os ensaios, valor abaixo do qual tipicamente se aceita um comportamento linear para os termoplásticos [253].

Admitindo-se a dependência da viscosidade do polipropileno com a temperatura e com a taxa de deformação seguem, respectivamente, uma lei de Arrhenius [258, 259] e de potência [259], as constantes paramétricas destas duas leis foram obtidas por aproximação às curvas experimentais tomadas da curva teoricamente esperada que é a seguir deduzida.

Considerando que a viscosidade depende da temperatura de acordo com a seguinte equação de Arrhenius:

$$\eta = B_o e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \tag{4.16}$$

onde,
B_o é a viscosidade para temperatura infinita,
E_a a energia de activação,
R a constante dos gases perfeitos, e,
T a temperatura absoluta.

Sabendo-se, por outro lado, que a dependência da viscosidade, η, da taxa de deformação se pode expressar através da seguinte lei de potência:

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} \tag{4.17}$$

onde,
n é o índice adimensional da lei de potência e,
m é a consistência, cuja dependência da temperatura também se pode expressar pela seguinte lei de Arrhenius:

$$m = m_0 e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \tag{4.18}$$

onde m_0 é a consistência para uma temperatura infinita.

A Equação (4.16) pode, finalmente, tomar a seguinte forma simplificada:

$$\eta = m_0 e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \dot{\gamma}^{n-1} \tag{4.19}$$

a qual, se aproximada às curvas experimentais obtidas, permite obter as constantes paramétricas, m_0, E_a/R e n que foram utilizadas para prever a viscosidade do material a diferentes temperaturas e taxas de deformação.

4.2.4.2 Preparação e ensaio dos provetes

Doze discos de polipropileno com 25 mm de diâmetro e 0,9 mm de espessura foram usados como provetes no reómetro de pratos paralelos. Os discos foram produzidos por prensagem a quente do material em pó numa prensa de pratos aquecidos Moore & Son de 400 kN utilizando um molde com duas cavidades circulares descrito por Nunes [6]. Os provetes foram preparados nas seguintes condições:

i) secagem do polipropileno em pó a 80 ºC, em estufa, durante 8 horas;

ii) aquecimento do molde a 240ºC entre os pratos aquecidos da prensa;

iii) abertura dos pratos da prensa Moore & Son para enchimento completo das duas cavidades circulares do molde com polipropileno previamente seco;

iv) fecho da prensa seguido de estágio de cinco minutos à temperatura 240ºC, sem aplicação de pressão, para uniformização da temperatura;

v) subida gradual da pressão, por forma a permitir a libertação de voláteis, até se atingir uma pressão de 4 MPa;

vi) manutenção do material à pressão de 4 MPa e temperatura de 240 ºC durante 10 min;

vii) mantendo a pressão de 4 MPa, arrefecimento lento do molde até que se atingisse uma temperatura inferior a 60 ºC;

viii) abertura do molde, retirando-se os provetes e limpeza de rebarbas.

Três provetes de PP foram ensaiados a cada temperaturas de ensaio. Depois de colocar o provete entre os pratos paralelos do reómetro TA Instruments Weissenberg, elevou-se a temperatura até à temperatura de ensaio. Após 1 minuto de tempo de espera para uniformização da temperatura, aplicou-se a tensão de corte ao provete com variação de frequência entre os 0,01 até aos 31,6 (Hz).

4.2.5 Determinação das propriedades mecânicas das matérias-primas

Um dos meios de avaliação do desempenho mecânico compósitos produzidos a partir dos *towpregs* usados neste trabalho, foi comparar as propriedades mecânicas neles determinadas experimentalmente com as previstas a partir da Teoria Clássica dos Laminados (CLT), descrita no parágrafo 3.4 do

Capítulo 3, usando as propriedades das matérias-primas constituintes. Tornou-se, portanto, necessário conhecer tanto as propriedades mecânicas das fibras de vidro como do polipropileno usados na produção dos *towpregs*.

Enquanto que propriedades mecânicas das fibras de vidro 305E-TYPE 30 tinham sido avaliadas e publicadas no âmbito de um trabalho anterior [245, 260], foi necessário submeter a ensaios de tracção provetes fabricados a partir do polipropileno em pó ICORENE 9184B P usado na produção dos *towpregs* para determinar as suas propriedades.

No trabalho anterior [245, 260], as propriedades mecânicas das fibras de vidro foram determinadas por análise de Weibull dos resultados obtidos de ensaios de tracção a que se submeteram monofilamentos das fibras com três comprimentos iniciais diferentes de acordo com a norma ASTM D3379-75 (reaprovada em 1989). Os resultados obtidos, na altura, encontram-se resumidos numa tabela constante do anexo I ao presente texto.

Os parágrafos seguintes descrevem os procedimentos de ensaio e tratamento de resultados usados, no decurso do presente trabalho, para determinação das propriedades mecânicas do polipropileno em pó, ICORENE 9184B P, empregue no fabrico dos *towpregs*.

4.2.5.1 Ensaios de tracção dos provetes de polipropileno

4.2.5.1.1 Técnica

Foram realizados ensaios de tracção em dez provetes cortados de duas placas fabricadas a partir do pó de polipropileno. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, numa máquina universal de ensaios mecânicos INSTRON 4208, com uma célula de carga de 5 kN e com uma velocidade de afastamento entre amarras de 2 $mm \cdot min^{-1}$. O ensaio realizou-se conforme norma ISO 3268/78, utilizando provetes com geometria do tipo I (ver Figura 4.2). O coeficiente de Poisson foi determinado de acordo com a norma ASTM E 132/72.

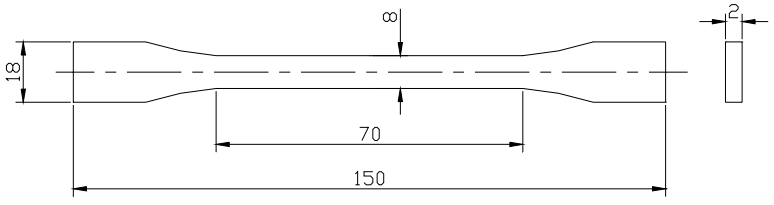


Figura 4.2 Geometria dos provetes de PP para ensaios de tracção.

Para a determinação do módulo de Young bem como do coeficiente de Poisson, foram ensaiados cinco provetes (referenciados de PP_1 a PP_5). O alongamento foi medido através de um extensómetro biaxial MTS modelo 632.85, com comprimentos iniciais de referência axial e transversal, respectivamente, de 25,4 mm e igual à largura do provete. O extensómetro foi usado até se atingir uma

deformação longitudinal de cerca de 1,2 % no provete, a que corresponde um alongamento de cerca de 0,3 mm.

Para cada provete, traçou-se uma curva inicial da força versus deslocamento a partir da aquisição de quatro dados por segundo. Em seguida, traçou-se a correspondente curva tensão-deformação dividindo os valores da força e do deslocamento adquiridos, respectivamente, pela secção e comprimento iniciais do provete. Tendo-se verificado que o polipropileno apresentava um comportamento quase elástico para pequenas deformações, considerou-se que a parte inicial da curva tensão/deformação obedecia à lei de Hook:

$$\sigma = E\varepsilon \tag{4.20}$$

onde, σ é a tensão aplicada ao provete, E é o seu módulo de Young e ε a deformação aplicada.

Sendo o módulo de Young, *E*, determinado pela inclinação da curva tensão/deformação longitudinal na sua zona elástica inicial.

Determinou-se ainda o módulo para 1 % de deformação, através da seguinte equação:

$$E_{1\%} = \frac{\sigma_{1\%}}{1\%/100} \tag{4.21}$$

em que, $\sigma_{1\%}$ é a tensão a 1% de deformação.

Admitindo também um comportamento proporcional entre as deformações longitudinal e transversal para pequenas deformações, calculou-se o coeficiente de Poisson a partir da expressão:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon} \tag{4.22}$$

em que, ν, é o coeficiente de Poisson do material e, ε_t, a deformação transversal.

Tanto os valores finais dos módulos de Young e a 1% de deformação, como o do coeficiente de Poisson do polipropileno foram determinados a partir da média de resultados obtidos para os 5 provetes ensaiados.

Mais cinco provetes (referenciados de PP_6 a PP_10) foram utilizados para determinação das seguintes propriedades do material:

i) tensão de rotura (σ_{rot});

ii) tensão de cedência (σ_l), e,

iii) deformação de cedência (ε_l).

O valor médio destas propriedades foi calculado a partir dos dez resultados obtidos a partir dos cinco provetes iniciais e os dos cinco provetes suplementares. Deve ainda referir-se que o extensómetro não foi empregue para determinação dos resultados da tensão e deformação de cedência. Estes dois resultados foram obtidos a partir dos dados de deslocamento entre amarras determinados tendo em conta a distância inicial entre amarras de 110 mm usada em todos os ensaios.

4.2.5.1.2 Preparação e ensaio dos provetes

Os dez provetes foram maquinados a partir de amostras cortadas de duas placas com cerca de 157×112×2 mm^3 obtidas por compressão a quente do polipropileno em pó, usando o molde de aço descrito num trabalho anterior [6] e uma prensa SATIM de 400 kN de força de fecho. O material foi consolidado de acordo com o ciclo de processamento mostrado na Figura 4.3. No molde aplicou-se um desmoldante em "spray" à base de silicone.

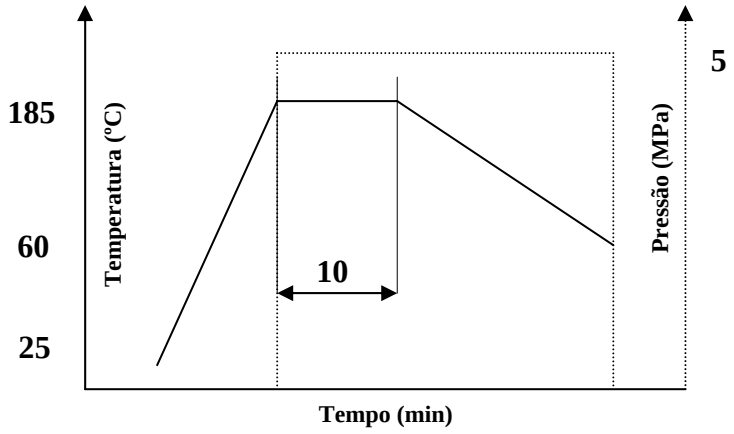


Figura 4.3 Ciclos de processamento usado no fabrico das placas de PP.

O fabrico das placas compreendeu os seguintes passos (ver Fig. 4.3):

i) colocação do molde entre os pratos da prensa e seu aquecimento até 185 ºC. O controlo da temperatura no molde fez-se com recurso a um termopar;
ii) abertura dos pratos da prensa e colocação, na cavidade moldante, de cerca de 50 g de PP em pó, previamente seco numa estufa a 80 ºC durante 12 horas;
iii) fecho dos pratos da prensa durante cerca de 10 min, sem aplicação de pressão, para homogeneização da temperatura do PP;
iv) aplicação de uma pressão de consolidação de 5 MPa durante 10 min;
v) arrefecimento do molde sob pressão até se atingir uma temperatura inferior a 60 ºC;
vi) abertura dos pratos da prensa e desmoldagem das placas;
vii) corte dos provetes e sua maquinagem de acordo com a geometria mostrada na Fig. 4.2;
viii) medição da espessura e largura dos provetes em três pontos da zona calibrada de ensaio, e;
ix) montagem e amarração dos provetes na máquina universal de ensaios INSTRON 4208, procedendo-se, de seguida, ao seu ensaio em tracção conforme descrito no ponto 4.2.5.1.1.

As dimensões médias dos provetes ensaiados, obtidas a partir das três medidas efectuadas, podem ver-se no Anexo I.

4.2.5.1.3 Tratamento dos resultados

Como habitualmente acontece, as curvas tensão/deformação obtidas directamente dos ensaios não passavam pela origem e apresentavam alguma não linearidade inicial. Estes fenómenos devem-se, respectivamente, às tensões residuais criadas no provete durante o aperto das amarras e a escorregamentos iniciais que sempre se verificam entre o provete e as amarras da máquina no arranque do ensaio. Para evitar incorrecções indevidas no cálculo dos valores das propriedades obtidas experimentalmente para o PP, fez-se passar a curva tensão/deformação pela origem e eliminou-se a sua parte inicial não linear para calcular o módulo inicial e o coeficiente de Poisson.

Como se pode observar na Figura 4.4, verificou-se que as curvas tensão/deformação obtidas com o extensómetro biaxial, apresentaram uma quase perfeita linearidade entre 0,1 e 0,3 % de deformação longitudinal.

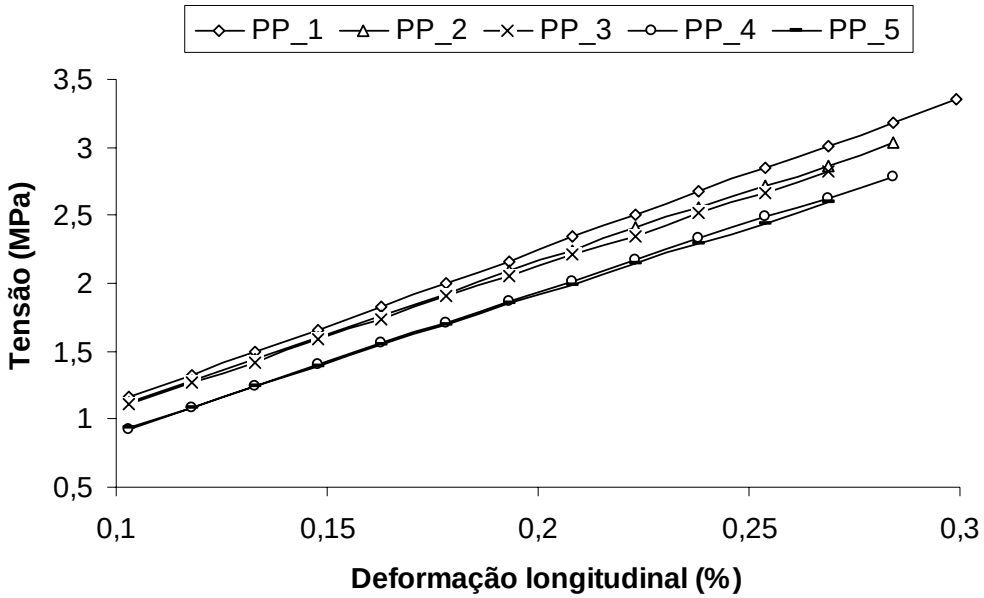


Figura 4.4 Curva tensão/deformação longitudinaldos provetes de PP testados com extensómetro para pequenas deformações.

A curva de ensaio foi, por esse facto, aproximada por uma recta entre estes dois valores de deformação utilizando a técnica dos mínimos quadrados, por forma a obter-se uma expressão do tipo:

$$\sigma = E\varepsilon_{adq} + \sigma_0 \tag{4.23}$$

onde,

σ é a tensão aplicada ao provete,
E é o módulo inicial,
ε_{adq} é a deformação calculada a partir dos valores lidos pelo extensómetro e,
σ_0 é a tensão residual a que o provete estava inicialmente submetido.

Donde, se fez corresponder ao declive da recta o valor do módulo de Young (E) do material.

Admitindo-se que só uma deformação nula corresponderia a um estado inicial de tensão também nula no provete (isto é, a origem do referencial), adoptou-se a seguinte expressão para recalcular a deformação real (ε) a partir do valor lido pelo extensómetro (ε_{adq}):

$$\varepsilon = \varepsilon_{adq} + \frac{\sigma_0}{E} \tag{4.24}$$

Como se observa na Figura 4.5, também se verificou uma linearidade quase perfeita entre tensão longitudinal aplicada e deformação transversal dentro no intervalo de 0,02 a 0,045 % de deformação. Note-se que, por simplicidade se optou por apresentar o valor da deformação transversal sempre em módulo por ele ser negativo.

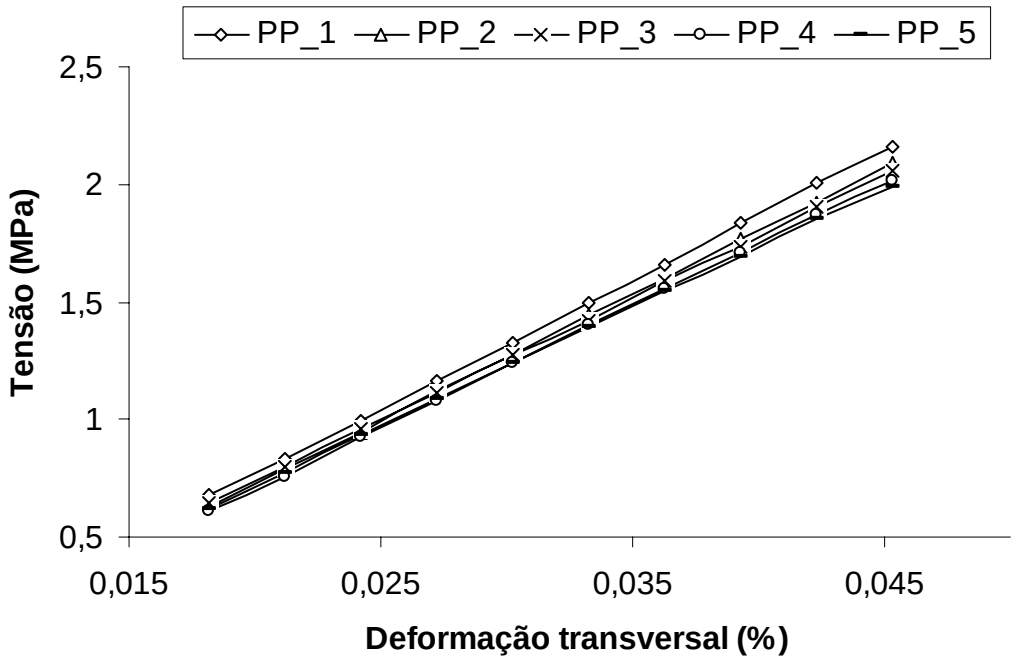


Figura 4.5 Curvas tensão/deformação tranversal dos provetes de PP ensaiados.

Para cálculo das deformações transversais reais, procedeu-se a uma correcção dos dados experimentais similar à acima referida para as deformações longitudinais.

A tensão de cedência (valor da tensão a partir do qual se verifica um desvio da linearidade estabelecida pela lei de Hook para o material) foi determinada como a tensão correspondente ao ponto a partir do qual se verificou uma diferença superior a 2,5%, entre a tensão teórica calculada a partir do valor do módulo de Young e a obtida experimentalmente (ver Figura 4.6).

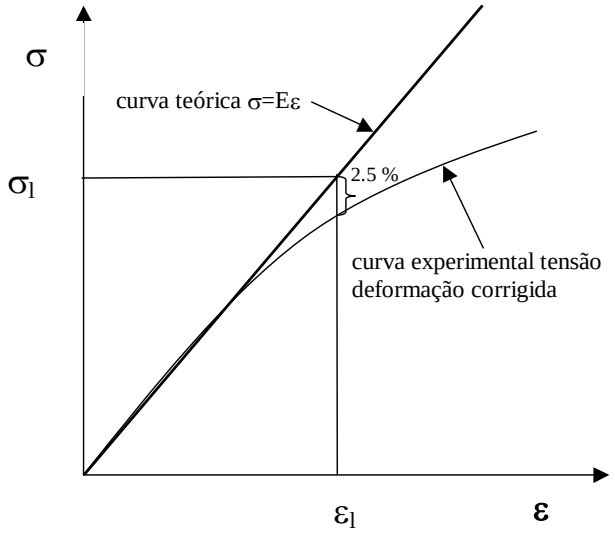


Figura 4.6 Curvas de tensão/deformação teórica e experimental.

4.2.6 Características térmicas do polipropileno

As temperaturas usadas durante a produção dos *towpregs* e na sua posterior transformação condicionam decisivamente o desempenho, qualidade e as propriedades tanto dos pré-impregnados produzidos como dos compósitos fabricados a partir deles. A utilização de temperaturas demasiado baixas durante a produção contínua dos *towpregs* conduz necessariamente à obtenção de uma fraca impregnação e adesão polímero/fibras de reforço. Do mesmo modo, os *towpregs* não são adequadamente consolidados se as temperaturas de transformação forem demasiado baixas. No extremo oposto, emprego de temperaturas demasiado elevadas na produção e transformação dos *towpregs* diminui a qualidade e desempenho dos pré-impregnados e compósitos produzidos por degradação da matriz polimérica.

Assim, uma adequada escolha e selecção dos níveis de temperatura a utilizar nos diferentes estágios de produção e transformação dos *towpregs* está fortemente depende do bom conhecimento das propriedades térmicas do polímero usado como matriz. Sendo objectivo deste trabalho quer produzir *towpregs* em polipropileno reforçado com fibras de vidro (FV/PP) como os processar em compósitos com desempenho comercialmente aceitável, para definir convenientemente as temperaturas de processamento tornava-se indispensável determinar as propriedades térmicas do polipropileno.

As duas das técnicas usadas na determinação das características térmicas do polipropileno foram a análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria diferencial de varrimento (DSC) [261]. A primeira destas técnicas dá-nos informação sobre a temperatura de degradação do polímero por carbonização. A segunda, mais sensível, permite estudar o amolecimento do polímero com a temperatura e reconhecer modificações na sua morfologia e grau de cristanilidade.

4.2.6.1 Ensaios de DSC – calorimetria diferencial de varrimento

O facto de se encontrar bem estudada a aplicação desta técnica, que mede as trocas de calor entre o material a estudar e o exterior, à caracterização térmica de polímeros [262-265], faz com que ela seja largamente utilizada no estabelecimento das temperaturas adequadas de processamento de diversos termoplásticos, nomeadamente o polipropileno [266, 267].

Neste trabalho, utilizou-se um calorímetro Perkin Elmer, modelo DSC 7, para determinar a temperatura de fusão do polipropileno e o seu tempo de degradação, em atmosfera oxidante, a uma dada temperatura (OIT).

Para determinar a temperatura de fusão do polipropileno, de acordo com o procedimento definido pela norma ASTM D 395, uma amostra com 11,605 mg de polipropileno em pó foi colocada no calorímetro sujeita a atmosfera rica em oxigénio. Em seguida, programou-se o DSC para sujeitar a amostra a um aumento de temperatura à velocidade de 10 ºC/min, tendo-se registado os fluxo das trocas de calor resultante deste varrimento dinâmico em temperatura. O gráfico final obtido, a temperaturas acima dos 120ºC, apresenta-se no Anexo I.

Foram, ainda, realizados dois ensaios suplementares, conforme norma ASTM D 3895, para avaliação do tempos de degradação do polipropileno às temperaturas de 200 e 210 (ºC). Após colocar amostras com cerca de 10 mg no calorímetro, a temperatura foi elevada até à temperatura de ensaio. Depois de um estágio de 3 min para homogeneização da temperatura, as amostras foram sujeitas a um fluxo de O_2, sendo continuamente medidas e registadas as trocas de calor resultantes. Os gráficos obtidos podem ser consultados no Anexo I.

4.2.6.2 Análise termogravimétrica

Utilizou-se uma balança termogravimétrica Perkin-Elmer, modelo TGA 7, para medir a perda de massa do polipropileno com a temperatura em atmosfera oxidante (O_2).

Um amostra de polipropileno em pó com cerca de 14 mg, colocada no forno do aparelho, foi aquecida desde a temperatura ambiente à velocidade de 10 ºC/min. A balança termogravimétrica registou, durante todo o ensaio, a variação do peso da amostra, tendo-se obtido um gráfico de perda de massa da amostra com a temperatura semelhante ao representado na Figura 4.7. Como se pode ver na figura, a temperatura de início da degradação foi determinada como a abcissa correspondente ao ponto de intersecção da recta horizontal, relativa à zona em que não se verifica perda de massa na amostra, com a recta que aproxima a zona linear inicial onde uma efectiva diminuição de massa da amostra com a temperatura é detectada.

O gráfico referente ao ensaio efectivamente realizado pode ser consultado no Anexo I.

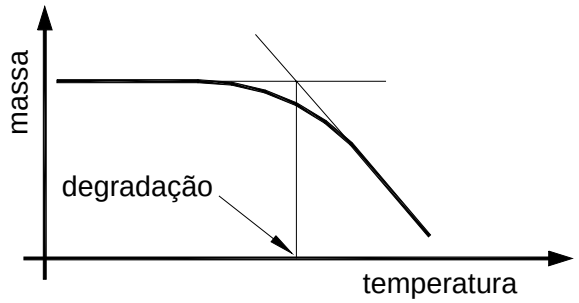


Figura 4.7 Determinaçao da temperatura de início da degradação.

4.3 Pré-impregnados

4.3.1 Determinação do teor de fibras nos pré-impregnados

O teor de fibra de reforço é uma das características de fabrico mais determinantes para os *towpregs*. Como é sabido esta propriedade condiciona não só todas as propriedades físicas, nomeadamente mecânicas, e o desempenho das peças em compósito processadas a partir dos *towpregs* mas também as suas variáveis de transformação, produção e, inclusivamente, o seu preço final. Por esse facto, o teor final de reforço nos *towpregs* é uma das característica que deve ser continuamente monitorizada durante o processo de produção destes pré-impregnados.

Neste trabalho, a pesagem do pré-impregnado produzido foi usada como método de determinação do seu teor mássico em fibras por se considerar ser um método de controlo expedito e de fácil implantação industrial.

4.3.1.1 Técnica

Para determinar a fracção mássica de fibra de vidro nos *towpregs* e PCTs de FV/PP fabricados neste trabalho, 28 amostras de material com comprimentos entre os 2 e 4 m foram pesadas numa balança com precisão de 0,1 mg.

Como as amostras foram directamente cortadas dos pré-impregnados à saída da máquina de produção e, seguidamente, pesadas sem haver nenhuma secagem, começou por se avaliar a influência que a variação da humidade relativa do ar poderia ter nos pesos da fibra de vidro e do polipropileno.

Verificou-se que nas condições limite de humidade relativa, entre os 0 % e aproximadamente 100 %, a variação do peso da fibra de vidro é inferior a 15% (por indicação do fabricante, de acordo com ensaios realizados segundo a ISO 3344), sendo a variação de peso do polipropileno inferior a 5 %. Por outro lado, o conhecimento da variação do peso linear da fibra de vidro, d_{lin}, era também importante

pois é considerado um parâmetro na determinação das fracções mássicas. Ainda segundo o fabricante, esta variação é inferior a ± 8,2 % do valor médio, que é de 2,4 g/m.

Do exposto, pôde concluir-se que as variações encontradas não afectavam significativamente os resultados obtidos.

Após pesagem de cada amostra na balança, determinou-se a fracção mássica de fibras (w_f) pela seguinte expressão:

$$w_f = \frac{d_{lin}}{d_{tow}} \tag{4.25}$$

onde d_{tow} é o peso linear do *towpreg*e e d_{lin} é o peso linear das fibras de vidro (Tex).

A partir do valor determinado anteriormente, a fracção volúmica de fibras pode calcular-se por:

$$v_f = \frac{1}{1+\frac{\rho_f}{\rho_p}\left(\frac{d_{tow}}{d_{lin}}-1\right)} \tag{4.26}$$

onde,
v_f é a fracção volúmica de fibras,
ρ_f massa específica da fibra de vidro (2,56 Mg/m^3) e,
ρ_p massa específica do polipropileno (0,905 Mg/m^3).

Os valores obtidos experimentalmente neste trabalho encontram-se incluídos no Anexo II.

Note-se que, embora a humidade relativa do ar não influencie os valores dos teores de fibra determinados, poderá ter, como se discute no parágrafo 6.2.4.1.3 do Capítulo VI, uma forte influência na fracção mássica de fibra com que os *towpregs* são produzidos.

4.4 Compósitos

4.4.1 Consolidação por compressão a quente

A compressão a quente é uma tecnologia bastante utilizada para obter placas em compósito a partir de pré-impregnados por permitir ciclos de fabrico relativamente simples e curtos. Esta tecnologia de transformação foi também bastante empregue no decurso deste trabalho, não só para estudar a consolidação dos *towpregs* produzidos mas também para fabricar placas usadas na determinação das propriedades mecânicas nos compósitos produzidos a partir dos *towpregs*.

4.4.1.1 Técnica

A técnica utilizada no fabrico das placas foi adaptada de Klett [104] e Nunes [6]. Começa-se por enrolar sobre um postiço de alumínio com dimensões apropriadas o pré-impregnado a utilizar no fabrico placas (Fig. 4.8).

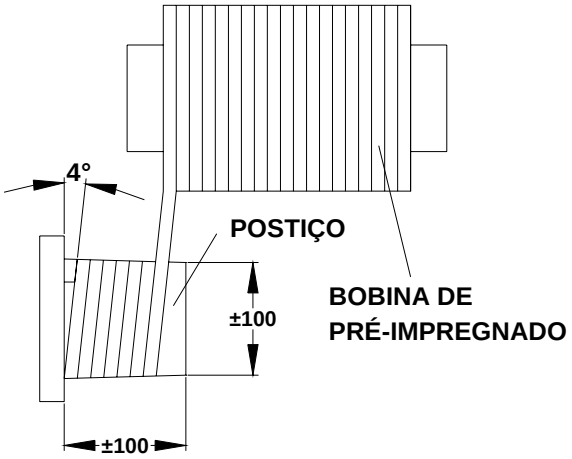


Figura 4.8 Técnica utilizada no empilhamento do pré-impregnado.

Como se pode observar na figura anterior, nas camadas enroladas as fibras ficam desalinhadas de um ângulo próximo dos 4º.

O comprimento da mecha de pré-impregnado a enrolar é função da espessura desejada para as placas que se pretendem produzir e pode ser obtido pela seguinte expressão:

$$L_{tow} = h\frac{A(v_f(\rho_f - \rho_p) + \rho_p)}{d_{tow}} \tag{4.27}$$

onde,
L_{tow} é o comprimento da mecha de pré-impregnado,
h espessura da placa e,
A área lateral da placa.

Utilizando a expressão anterior, considerando-se um peso linear típico para o pré-impregnado de 3 g/m (correspondendo uma fracção volúmica de fibras de 60 %, de acordo com a Eq. (4.26)) e uma espessura de 5 mm para a placa, obtém-se cerca de 31,5 m de comprimento de *towpreg*.

Após o enrolamento completo do pré-impregnado, a pré-forma obtida foi cuidadosamente retirada do postiço de alumínio e colocada na cavidade do molde de compressão descrito no parágrafo seguinte. As placas foram, finalmente, fabricadas nas condições também descritas no parágrafo 4.4.2, usando uma prensa de pratos aquecidos SATIM de 400 kN (Fig. 4.9). Deve notar-se, que a prensa foi apenas usada para aplicar a pressão especificada já que o controlo e monitorização das temperaturas de aquecimento e arrefecimento foi efectuado através do molde, que foi projectado para o efeito com sistemas independentes de aquecimento e arrefecimento do punção e respectiva cavidade.

Figura 4.9 Prensa SATIM de 400 kN usada para fabrico das placas em compósito.

4.4.1.2 Molde

Para fabrico das placas em compósito projectou-se um molde de compressão munido de sistemas independentes de aquecimento e arrefecimento do punção e da matriz.

Optou-se por munir o molde de um sistema autónomo de aquecimento\arrefecimento porque o processo de aquecimento e arrefecimento dos pratos da prensa SATIM de 400 kN se ter revelado inadequado para o trabalho pretendido. Por um lado, verificou-se ser excessivo o tempo necessário para aquecer e arrefecer o molde em virtude da grande massa dos pratos da prensa. Por outro, revelou-se, também, difícil manter e controlar a temperatura no molde dentro de diferenciais aceitáveis por se terem registado sempre diferenças apreciáveis entre as temperaturas do punção e da cavidade.

O molde (Fig. 4.10) apresenta uma cavidade quadrada de 100 × 100 (mm) e uma folga entre o punção e cavidade de cerca de 50 μm por forma a se garantir a formação de rebarbas isentas de fibras de reforço. O seu aquecimento é garantido por dois conjuntos de quatro resistências de cartuchos com 0,5 kW cada, montados, respectivamente, do lado do punção e da cavidade. A temperatura é monitorizada e controlada por um dois sistemas de termopar tipo K e controlador tipo Honeywell-BTC-2220 também montados no punção e na matriz. O arrefecimento do molde efectua-se por passagem de água em canais com 8 mm de diâmetro maquinados no punção e cavidade. O molde comporta ainda um sistema para ejecção das placas em compósito consolidadas realizado a baixo custo que, embora sendo manual, permite uma fácil e rápida remoção das placas produzidas da cavidade.

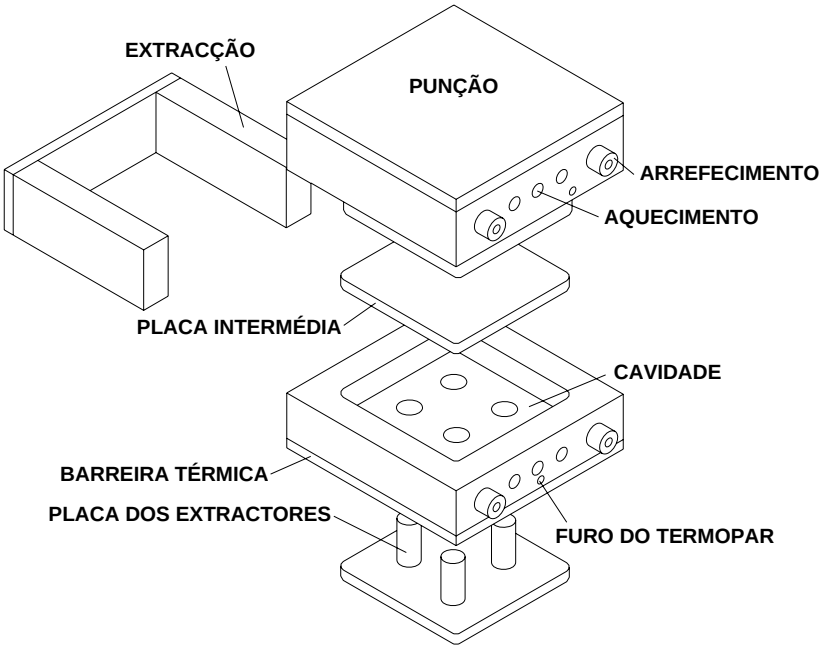


Figura 4.10 Desenho esquemático do molde utilizado no fabrico de placas em compósito.

Para operar o molde, cuja fotografia também se mostra na da Figura 4.11, começa-se por colocar a placa intermédia na cavidade e o material a consolidar sobre ela. De seguida, coloca-se o punção e inicia-se o seu aquecimento até se atingir a temperatura de estágio. Após um tempo de espera para homogeneização da temperatura, fecha-se a prensa e aplica-se a pressão desejada ao material. Findo o tempo de estágio à pressão e temperatura definidas, inicia-se o arrefecimento com circulação de água fria pelos canais do molde até a temperatura se situar próximo da ambiente.

O processo de extracção inicia-se com a abertura dos pratos da prensa. Após colocar as placas dos extractores e de extracção nas posições mostradas na Figura 4.10, a extracção da placa consolidada é realizada com auxílio do fecho dos pratos da prensa, realiza-se a extracção.

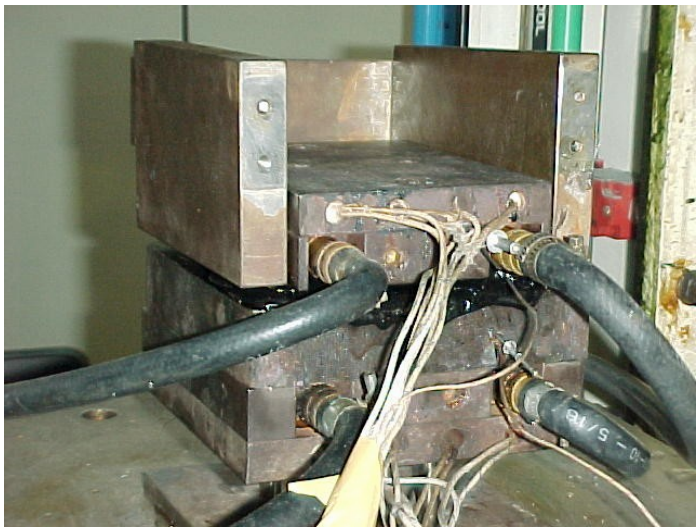


Figura 4.11 Molde desenvolvido.

4.4.2 Ensaios de consolidação para validação do modelo teórico

No sentido de se testar o modelo teórico proposto no capítulo III e de se determinarem na prática quais os tempos de consolidação (correspondentes à obtenção de placas laminadas com teores de vazios próximos de zero) para a completa impregnação do laminados, realizaram-se diferentes ciclos de compressão, onde a pressão de compressão foi mantida constante e onde o deslocamento dos pratos da prensa foram monitorizados ao longo de toda a consolidação com utilização de um sensor do tipo LVDT com precisão de 10 μm. Foram realizados ensaios a duas pressões (10 e 15 MPa) e duas temperaturas (240 e 260 ºC) diferentes. Para cada condição de ensaio foram realizadas três experiências adquirindo-se dados em tempo real e armazenando-os no disco duro de um PC da evolução temporal da espessura do laminado em consolidação, como se representa esquematicamente na figura seguinte (4.12).

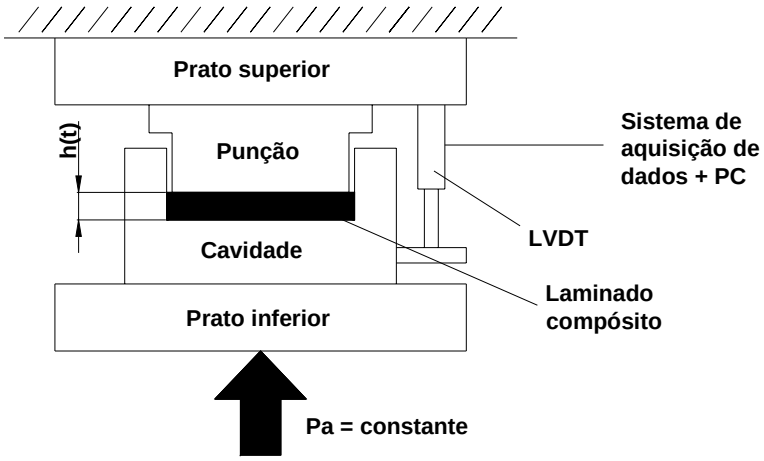


Figura 4.12 Esquema utilizado nos testes de consolidação.

Para a produção destes laminados foi seguido o procedimento descrito anteriormente no parágrafo 4.4.1.1, e que se pode resumir nos seguintes passos: i) enrolamento de cerca de 16 m de *towpreg* produzido com os parâmetros típicos de produção no postiço, ii) aquecimento do molde até à temperatura de ensaio, iii) colocação da pré-forma na cavidade do molde e fecho deste, iv) pré-aquecimento de cerca de 10 minutos para aquecer o pré-impregnado até à temperatura do molde, v) aplicação da pressão de teste e monitorização do deslocamento dos dois pratos da prensa até que não se registe qualquer alteração na medida do referido deslocamento durante 10 segundos, vi) arrefecimento, vii) extracção da placa laminada consolidada para testes subsequentes.

4.4.3 Ensaios das placas em compósito

As placas em compósito produzidas pelo processo descrito no parágrafo anterior, foram sujeitas a ensaios de tracção e flexão em três pontos e de determinação do teor ponderal em fibras e matriz.

Para avaliar a qualidade da consolidação, utilizou-se um microscópio electrónico de varrimento (SEM) para observar a superfície exterior e secção transversal perpendicular às fibras em diversas amostras cortadas das placas produzidas e preparadas conforme procedimento similar ao descrito em 4.2.3.1.

Nos parágrafos seguintes descrevem-se, resumidamente, os diferentes ensaios a que se submeteram as placas em compósito produzidas.

4.4.3.1 Ensaio de tracção

Para determinar a tensão de rotura e o módulo de elasticidade à tracção das placas em compósito produzidas, submeteram-se provetes com $100 \times 20 \times 2$ (mm) a ensaios de tracção, de acordo com a norma ISO 3268, numa máquina universal de ensaios mecânicos Instron 4208. Os ensaios realizaram-se com uma célula de carga de 5 kN, a uma velocidade de separação entre amarras de 1 mm/min e usando um extensómetro Instron de 10 mm para medir o alongamento nos provetes.

Uma metodologia semelhante à descrita anteriormente, no ponto 4.2.5.1 para os provetes de polipropileno, foi usada no tratamento dos dados obtidos dos ensaios de tracção.

4.4.3.2 Ensaio de flexão em três pontos

4.4.3.2.1 Técnica

Provetes cortados das placas produzidas foram também submetidos a ensaios de flexão em três pontos, de acordo com a norma ISO 178, para determinação do seu módulo e resistência à flexão.

Estes ensaios são bastante usados para caracterização mecânica de compósitos por serem simples de efectuar e não induzirem as tensões na zona das amarras que caracterizam os ensaios de tracção. Por se utilizarem provetes com forma rectangular (ver Fig. 4.13) deve, no entanto, garantir-se que eles apresentem uma geometria que assegure, na sua secção transversal, um largo predomínio das tensões normais derivadas da solicitação de flexão relativamente às tensões de corte desenvolvidas pelo esforço cortante. De facto, um modo de rotura em flexão apenas é garantido em provetes que apresentem valores suficientemente elevados do cociente L/h, entre a distância entre apoios, L, e a espessura do provete, h.

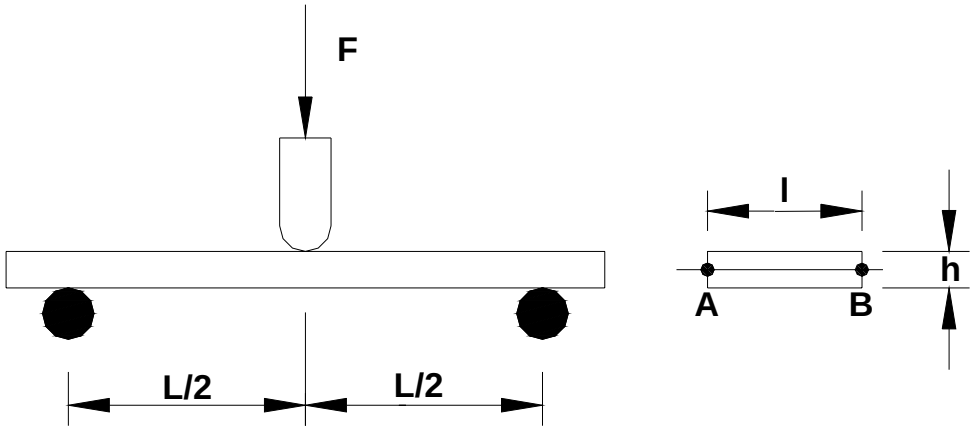


Figura 4.13 Esquema do ensaio de flexão em três pontos.

Normalmente, considera-se que as tensões normais de tracção/compressão devidas aos esforços de flexão são largamente predominantes na secção transversal dos provetes quando, no ensaio, se usem cocientes *L/h* superiores a 16. Se se utilizarem cociente *L/h* inferiores a 5 sabe-se, por outro lado, que o provete romperá por corte dado estas tensões, devidas ao esforço cortante, predominarem na sua secção transversal.

Como, neste trabalho, se tinha como objectivo usar este ensaio para caracterizar as propriedades do compósito em flexão, para que se minimizassem os efeitos de corte usaram-se provetes com relação *L/h*=16. Deve referir-se que o emprego de valores demasiado elevados deste cociente também é susceptível de provocar deformações geométricas não lineares indesejáveis no provete.

Considerando a solicitação de flexão é largamente predominante, as tensões normais geradas variam linearmente ao longo da espessura do provete, sendo de compressão na sua face superior e de tracção na inferior, atingindo os valores máximos dados pela seguinte expressão nas fibras exteriores:

$$\sigma = \frac{3FL}{2lh^2} \tag{4.28}$$

onde,
F é a força transversal aplicada,
L distância entre apoios,
l largura do provete e,
h espessura do provete.

A tensão de rotura à flexão é calculada substituindo na expressão anterior, *F*, pelo valor da carga máxima medida no ensaio a que se verificou a rotura do provete.

As deformações correspondentes, nomeadamente a de rotura, podem também calcular-se através de:

$$\varepsilon = \frac{6D_m h}{L^2} \tag{4.29}$$

onde, D_m, é a flecha medida a meio vão no provete.

O módulo de elasticidade (em flexão) pode ser também calculado como:

$$E = \frac{L^3 m_d}{4lh^3} \tag{4.30}$$

onde, m_d, é a declive da curva linear carga-deflexão obtida do ensaio.

A análise das tensões de corte desenvolvidas no ensaio permite também estabelecer que a tensão de corte interlaminar máxima ocorre nos pontos A e B representados na Figura 4.13. Considerando-se um coeficiente de Poisson de 0,25 para o material, poderá ainda calcular-se o seu valor através de [268]:

$$\tau = 2\left(\frac{3}{4}\frac{F}{lh}\right) \tag{4.31}$$

Pelo facto da matriz de PP apresentar uma baixa resistência ao corte e alguns provetes poderem não estar completamente consolidados, interessará analisar as tensões de corte interlaminar desenvolvidas no caso dos valores experimentais para as tensões de rotura diferirem significativamente quando obtidas a partir de ensaios de flexão ou de tracção. Neste caso, deverá ser considerada a hipótese de ter ocorrido rotura por corte interlaminar [212] no ensaio em flexão.

4.4.3.2.2 Preparação e ensaio dos provetes

Os ensaios de flexão em três pontos realizaram-se à temperatura ambiente numa máquina de ensaios Instron 4208 utilizando uma célula de carga de 5 kN e uma velocidade de deflexão de 2 mm/min. De cada placa em compósito produzida por compressão, foram cortados cinco provetes rectangulares com cerca de 20 mm de largura por 100 mm de comprimento. Considerando que a espessura média dos provetes rondava os 5 mm, escolheu-se uma distância entre apoios de 80 mm, a que corresponde um cociente L/h=16.

A partir das curvas carga versus deflexão obtidas, determinou-se o valor de m_d pelo método dos mínimos quadrados na parte linear que a curva tensão-deflexão inicialmente apresentou. Tal como referido no parágrafo 4.2.5.1 para o caso dos ensaios de tracção, aquela curva foi também corrigida por forma a se garantir à tensão nula correspondia uma deflexão também nula.

4.4.4 Produção de anéis tubulares

Para determinar as propriedades em tracção, flexão circunferencial e corte interlaminar dos tubos FV/PP produzidos a a partir dos *towpregs* e PCTs fabricados neste trabalho, anéis tubulares foram processados com as fibras alinhadas circunferencialmente (+89º/-89º) pela técnica de enrolamento filamentar, descrita com maior pormenor no parágrafo 5.2 do Capítulo 5.

Seguidamente, descrevem-se as diferentes técnicas usadas na caracterização dos anéis tubulares fabricados.

4.4.4.1 Ensaio tracção de anéis tubulares (split disk)

4.4.4.1.1 Técnica

Face à curvatura da parede dos tubos torna-se difícil determinar as suas propriedades mecânicas em tracção, tanto na sua direcção circunferencial como axial, pelos métodos convencionais de ensaio habitualmente usados. Por esse facto, neste trabalho, as propriedades mecânicas em tracção dos tubos produzidos foram determinadas ensaiando anéis tubulares com um dispositivo, normalmente designado por 'split-disk'. Trata-se de um ensaio normalizado (ASTM D2290-92), onde os anéis tubulares são submetidos à aplicação de esforços de tracção semelhantes aos desenvolvidos em tubos sujeitos a pressão interna. A Figura 4.14 mostra esquematicamente a montagem e o dispositivo 'split-disk' especificamente projectado para a realização destes ensaios neste trabalho. Os desenhos detalhados usados no fabrico do dispositivo 'split-disk' empregue neste trabalho apresentam-se no Anexo VI deste texto.

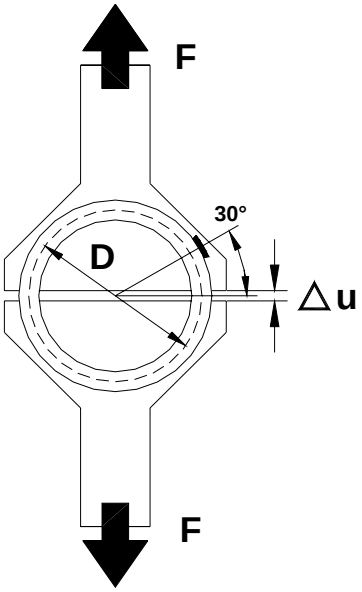


Figura 4.14 Esquema do dispositivo de ensaios 'split-disk'.

O pequeno valor que norma ASTM D2290-92 estabelece para a largura dos anéis a ensaiar, cerca de 6 mm, apenas permite a obtenção de resultados fidedignos em provetes fabricados com enrolamento muito próximo do circunferencial [269]. De facto, anéis fabricados com enrolamento cruzado (fibras alinhadas com ângulos inferiores a 90º) apresentarão naquela pequena largura um muito menor número de fibras de reforço que a secção real do tubo.

No ensaio, calculou-se a tensão de rotura à tracção (σ_θ) através da seguinte equação:

$$\sigma_\theta = F/(2le) \tag{4.32}$$

onde,
F é a carga de rotura,
l é a largura do anel e,
e é a espessura.

Extensómetros aplicados sobre a parte exterior do anel a ensaiar permitem determinar o seu módulo de elasticidade circunferencial. No entanto, como a técnica se torna dispendiosa por obrigar a utilizar pelo menos um extensómetro por ensaio, neste trabalho, também se determinou o módulo de elasticidade circunferencial a partir do deslocamento medido pela máquina de ensaios. Neste último caso, considerou-se que a variação do raio do anel, Δr, vinha dada por (ver Capítulo III):

$$\Delta r = \frac{\Delta u}{\pi} \tag{4.33}$$

onde, Δu, é a variação da distância entre os dois meios discos do dispositivo de ensaio.

O que permite, finalmente, calcular o valor do módulo de elasticidade circunferencial, E_θ, como:

$$E_\theta = \frac{\Delta F}{\Delta u}\frac{\pi D}{4le} \tag{4.34}$$

onde,
D é o diâmetro médio do anel e,
ΔF é a variação da carga de tracção.

4.4.4.1.2 Ensaio de provetes e tratamento de dados

Anéis cilíndricos com cerca de 80 mm de diâmetro interior, largura de 6 mm e 3 mm espessura foram preparados para ensaio. Os ensaios foram realizados a uma velocidade de 1 mm/min numa máquina universal de ensaios mecânicos Instron 4208, usando uma célula de carga de 5 kN.

Durante o ensaio registou-se o valor da carga e do deslocamento das amarras, considerado igual à abertura entre os dois meios discos do dispositivo de ensaio (afastamento). A Figura 4.15 mostra uma curva típica força-deslocamento obtida nos ensaios. Como se pode ver, é possível reconhecer bem a carga de rotura e a existência de uma região inicial linear que pode ser usada para estimar o módulo de elasticidade circunferencial.

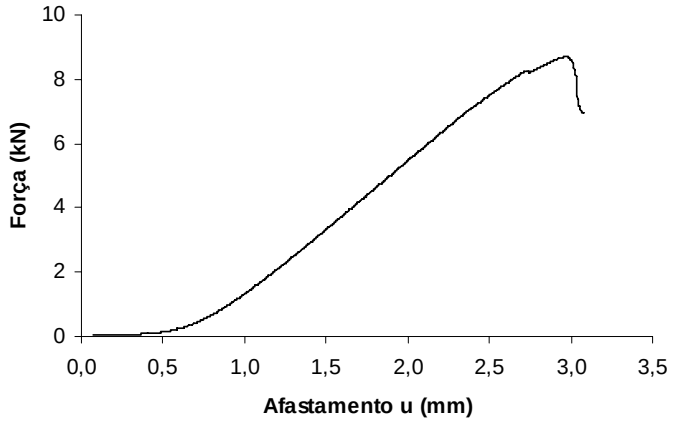


Figura 4.15 Curva força/deslocamento típica de ensaio de anel tubular, com dispositivo "split disk".

Numa série de anéis tubulares, a deformação circunferencial, ε_θ, foi obtida a partir de extensómetros da M & M, tipo EA-I3-I20LZ-120, com 3 mm de comprimento. Os extensómetros foram colados aos

anéis com auxílio de uma cola polimérica de dois componentes abaixo definida, tendo as deformações sido lidas directamente através de um equipamento portátil com montagem dos extensómetros em um quarto de ponte de Wheatstone. As características destes extensómetros podem ser consultadas com maior detalhe no Anexo VI.

Para colocação dos extensómetros adoptaram-se as recomendações do boletim B-127 da M & M que a seguir se especificam:

i) lixagem, com lixa fina, da superfícies localizadas a cerca de 30º com a horizontal (ver Fig. 4.14) onde se pretendia colar o extensómetro;

ii) desengorduramento e limpeza com álcool etílico da mesma superfície;

iii) fixação do extensómetro no anel tubular com fita cola transparente;

iv) remoção da fita cola até que todo o extensómetro se encontre afastado da superfície, seguida de aplicação de *M Bond Catalyst C*, com auxílio de pincel apropriado;

v) aplicação de *M Bond 200 Adhesive*;

vi) nova colocação de fita cola e manutenção de pressão sobre o extensómetro durante 1 min;

vii) remoção de toda a fita cola, e;

viii) execução da soldadura entre os terminais do extensómetro e os fios condutores ligados à ponte de Wheatstone.

Os valores do módulo de elasticidade circunferencial determinados a partir das deformações medidas com os extensómetros foram comparados com os valores estimados para os outros ensaios, a partir das Equações (4.33) e (4.34), tendo em conta o deslocamentos medidos pela máquina de ensaios.

Durante o ensaios os valores de deformação lidos foram guardados para incrementos de deslocamento de 0,1 mm.

A localização dos extensómetros a cerca de 30º com a horizontal (ver Fig. 4.14), teve em conta conclusões de estudos anteriormente efectuados [270].

4.4.4.2 Ensaios de rigidez circunferencial de anéis tubulares

4.4.4.2.1 Técnica

Os anéis tubulares produzidos foram submetidos a ensaios de rigidez circunferencial de acordo com a norma EN 1228. Este ensaio, de realização simples e não requerendo utilização de dispositivos de grande complexidade, permite determinar a rigidez circunferencial específica e o módulo de elasticidade circunferencial dos anéis tubulares.

O ensaio, como se mostra a Figura 4.16, consiste em submeter o anel a uma compressão diametral até que se atinja um determinado valor de deflexão. Durante o ensaio são registados simultaneamente os valores da força exercida e do deslocamento vertical (deflexão) a que o anel é sujeito.

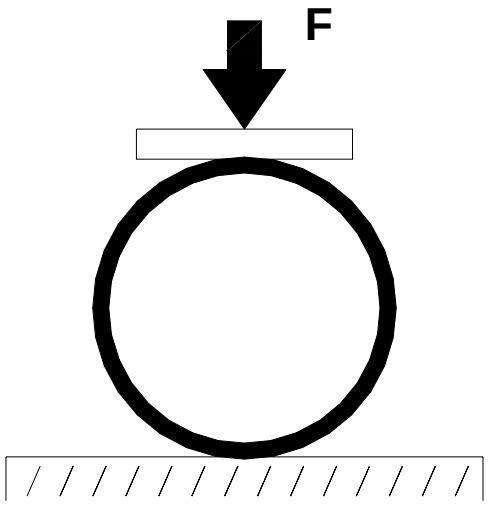


Figura 4.16 Esquema do ensaio de compressão diametral.

A rigidez específica do anel tubular, S_0, calcula-se, por:

$$S_0 = \frac{fF}{ly} \tag{4.35}$$

onde,
F é a carga de compressão,
l é a largura do anel,
y é a deflexão (deslocamento vertical) e,
f é um coeficiente de deflexão dado pela expressão:

$$f = \left(1860 + \left(\frac{2500y}{D}\right)\right) \times 10^{-5} \tag{4.36}$$

onde, *D*, é o diâmetro médio do anel a ensaiar.

O módulo de elasticidade circunferencial é, por sua vez, calculado através de:

$$E_\theta = \frac{S_0 D^3}{I} \tag{4.37}$$

onde, *I*, é o momento de inércia por unidade de comprimento, calculado a partir de:

$$I = \frac{e^3}{12} \tag{4.38}$$

onde, *e*, é a espessura do anel.

4.4.4.2.2 Preparação e ensaio dos anéis tubulares

Ensaiaram-se anéis tubulares com 80 mm de diâmetro interior, 20 mm largura e 3 mm espessura. Cada anel foi comprimido a uma velocidade que permitiu atingir, ao fim de 1 minuto de ensaio. uma deflexão relativa (y_r) de 0,03 no anel.

A deflexão relativa foi definida como:

$$y_r = \frac{y}{D} \tag{4.39}$$

Finalmente, calculou-se a rigidez específica e o módulo de elasticidade circunferencial de cada anel tubular através das Equações (4.35) e (4.37), respectivamente.

4.4.4.3 Ensaios de corte interlaminar de anéis tubulares

Os ensaios de corte interlaminar permitem retirar conclusões relativamente à qualidade da consolidação. Tradicionalmente, os segmentos de anel são ensaiados ao corte por flexão em três pontos o que, como foi mencionado no parágrafo 4.4.3.2, resulta na introdução de efeitos indesejáveis, derivados das tensões de flexão desenvolvidas, nos resultados experimentais [269].

Por esse facto e com base em estudos anteriormente realizados [192, 212], usou-se um novo dispositivo nos ensaios de corte interlaminar realizados neste trabalho. Esse dispositivo mostrado nas Figuras 4.17 e 4.18, foi concebido com base noutros anteriormente usados [271], por forma a permitir manter os provetes simplesmente apoiados.

O ensaio é de tanta simplicidade como os ensaios de flexão em três pontos. Os provetes a ensaiar deverão ter uma largura inferior a 15 mm e altura de cerca de 7 mm, tendo a carga sido aplicada com a_1=a_2.

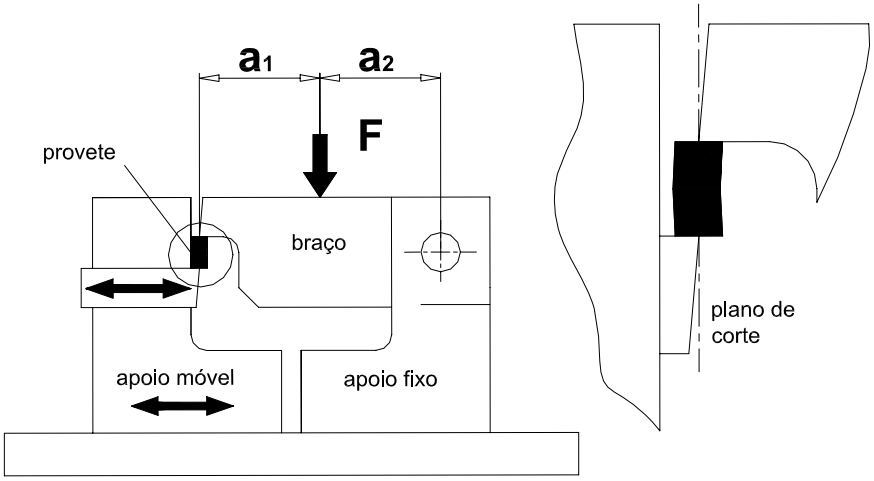


Figura 4.17 Esquema do dispositivo para ensaios de corte interlaminar.

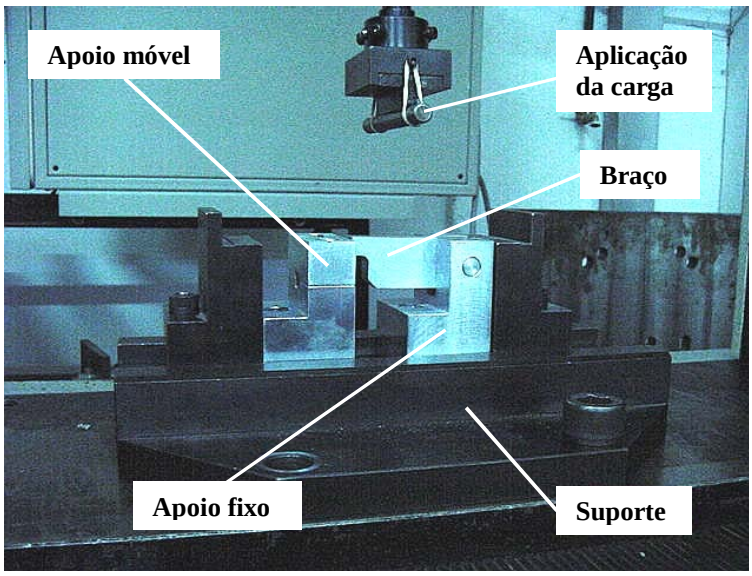


Figura 4.18 Dispositivo para ensaio de corte montado na máquina de ensaios.

Os provetes a ensaiar são colocados entre o apoio fixo e o braço, sendo o apoio móvel deslocado por forma a garantir o alinhamento das arestas que definem o plano de corte. Finalmente a carga é aplicada com uma velocidade de deslocamento da máquina de ensaios de 1 mm/min.

A resistência ao corte interlaminar, τ_r, é simplesmente calculada dividindo a carga de rotura, P, pela área da secção solicitada:

$$\tau_r = F\left(\frac{a_2}{a_1 + a_2}\right)\frac{1}{lh} \tag{4.40}$$

onde,
a_1, a_2 são as distâncias mostradas na Figura 4.15,
l é a largura do provete e,
h é a altura do provete.

4.4.5 Determinação da fracção mássica de fibras

Tanto nas placas produzidas por compressão como nos tubos produzidos por enrolamento filamentar, a fracção mássica de fibras foi determinada por ensaios de calcinação de acordo com a norma NP 2216 / ISO 1172. Usaram-se quatro provetes por ensaio, e o procedimento abaixo descrito.

Secaram-se cadinhos e os provetes numa estufa a 50 ºC, até que duas pesagens sucessivas, com diferença temporal de 30 minutos, não diferissem mais do que 1 mg. Pesaram-se os cadinhos numa balança com precisão de 0,01 mg, tendo-se designado a massa inicial de cada cadinho por m_1.

Cada provete seco foi, então, colocado num cadinho também seco previamente, pesando-se o conjunto na mesma balança referida anteriormente, designando-se a massa obtida por m_2.

De seguida, aqueceu-se lentamente o conjunto provete e cadinho até 625 ºC numa mufla, até que toda a matéria orgânica tivesse desaparecido e restasse apenas um resíduo de fibras. Após arrefecimento

num exsicador até à temperatura ambiente, o cadinho com o resíduo foi pesado. Designando a massa obtida para o cadinho com resíduo por, m_3, a fracção mássica de fibras, w_f, foi calculada através de:

$$w_f = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \tag{4.41}$$

CAPÍTULO V

5 Equipamentos de produção e transformação de pré-impregnados de matriz termoplástica

Este capítulo descreve os equipamentos de produção e transformação de pré-impregnados de matriz termoplástica desenvolvidos durante este trabalho: uma máquina de produção em contínuo de pré-impregnados de matriz termoplástica e um equipamento de enrolamento filamentar utilizado na sua transformação.

Estabeleceu-se como primeiro objectivo deste trabalho tentar desenvolver e estudar tecnologias de transformação que pudessem vir a ser, no curto ou médio prazo, facilmente empregues pela indústria no fabrico de componentes em compósito de matriz termoplástica para mercados de grande consumo. Estabeleceu-se, ainda, concentrar esse esforço no processo de transformação por enrolamento filamentar, por este ser um método de fabrico de grande série já actualmente bastante usado no processamento de estruturas compósitas de matriz termoendurecível. Contribuindo estes dois objectivos, por si só, tanto para a colocação novos compósitos de propriedades mais promissores no mercado de grande consumo como para dar um novo impulso à industria transformadora de compósitos, numa primeira fase pensou-se em vir a utilizar, neste trabalho, pré-impregnados de matriz termoplástica directamente adquiridos no mercado por forma a concentrar o esforço principal unicamente no desenvolvimento das tecnologias de transformação.

No entanto, todas as tentativas para a aquisição no mercado de pré-impregnados de matriz termoplástica com fibras contínuas se revelaram infrutíferas desde o início do trabalho, mesmo para obtenção de pequenas quantidades de material que pudessem ser usadas em estudos iniciais preliminares. Apesar de algumas referências comerciais a materiais existentes, na altura também se detectou não existirem comercialmente pré-impregnados fabricados por deposição de termoplástica em pó sobre as fibras. Desta forma, perante a necessidade de dispor de pré-impregnados de matriz termoplástica desde muito cedo, decidiu-se conceber, projectar e construir um equipamento protótipo, de baixo custo, capaz de produzir em contínuo os pré-impregnados de matriz termoplástica em pó (*towpreg)* que se pretendia vir usar como matéria-prima no estudo a efectuar.

As características inovadoras do equipamento para produção de *towpregs* entretanto desenvolvido e mais adiante descrito, permitiram que ele fosse já objecto de uma patente nacional e outra internacional [7, 8] e de diversas publicações científicas [260, 272-282].

O equipamento desenvolvido para produzir em contínuo de *towpregs* é mais detalhadamente descrito a seguir no sub-capítulo 5.1. No sub-capítulo 5.2 faz-se, por outro lado, uma descrição pormenorizada da máquina de enrolamento filamentar desenvolvida para transformar os pré-impregnados produzidos pelo equipamento anterior.

5.1 Linha para produção em contínuo de *towpregs*

Face aos objectivos do trabalho e aos escassos recursos humanos e financeiros existentes, definiram-se como atributos principais para o protótipo da máquina de produção de pré-impregnados de matriz termoplástica que se pretendia projectar e construir, os seguintes:

i) baixo custo;

ii) facilidade de construção;

iii) possibilitar a produção em contínuo;

iv) baixo custo de operação em termos de mão-de-obra, consumo energético e manutenção;

v) permitir a utilização da maior diversidade possível de reforços e matrizes termoplásticas

vi) possibilitar a produção de pré-impregnados de matriz termoplástica flexíveis que pudessem ser transformados em contínuo por enrolamento filamentar e/ou usando outras técnicas de transformação de grande série de compósitos (por exemplo, compressão e pultrusão);

vii) possibilitar a produção de pré-impregnados em polipropileno reforçado com fibras de reforço, matérias-primas já seleccionadas para a execução deste trabalho (ver parágrafo 4.2 do Capítulo 4).

Tendo em conta os requisitos atrás definidos e o referido no parágrafos 2.3.1 e 2.3.2 do Capítulo 2, desde logo se decidiu apostar numa tecnologia de produção que possibilitasse a mistura, por via seca, do termoplástico em pó com as fibras de reforço.

O equipamento deveria, pois, permitir produzir *towpregs* a partir do PP e das fibras de vidro seleccionados para este estudo: mechas, em bobinas, de fibras de vidro tipo E com 2,4 g/m (2400 Tex) e polipropileno em pó ICORENE (ver Capítulo 4). Durante o projecto, dever-se-ia também ter sempre presente a possibilidade do equipamento vir a poder trabalhar, sem alterações de maior, com outras combinações de fibras e polímeros.

Após uma ampla revisão de elementos referentes a alguns equipamentos semelhantes em desenvolvimento [6, 23, 97, 98, 100-111], rapidamente se pôde concluir que o equipamento a desenvolver devia ser formado por cinco unidades distintas principais: i) armazenamento de mechas de

fibras (*rovings*); ii) espalhamento das fibras; iii) alimentação e deposição de polímero, iv) aquecimento do polímero e, v) enrolamento final em bobinas (Figura 5.1).

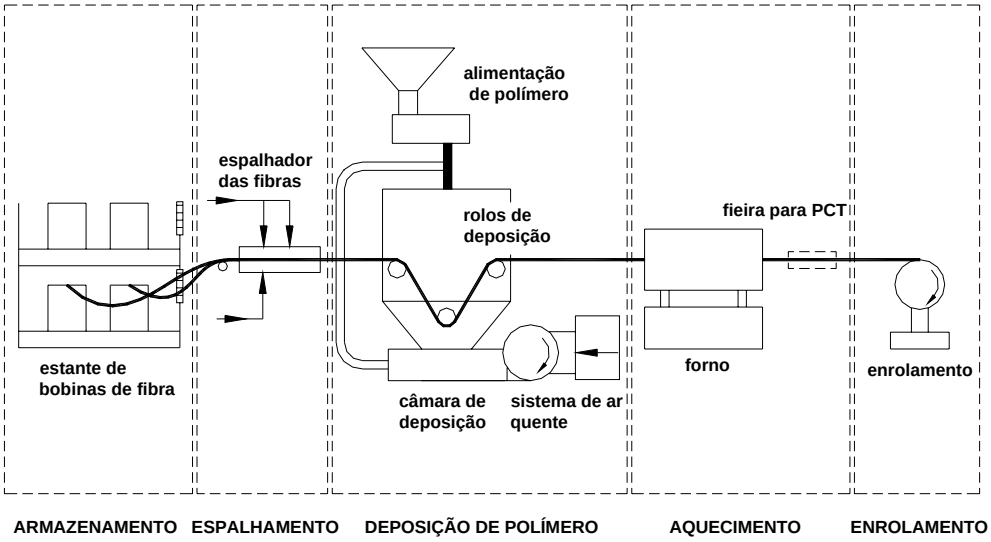


Figura 5.1 Principais unidades do equipamento para produção de *towpreg* a desenvolver.

O processo inicia-se com o desenrolamento das mechas de fibra a partir das bobinas colocadas numa estante de armazenamento. Na unidade de espalhamento deve efectuar-se a cuidadosa separação dos filamentos constituintes das mechas de fibra, para garantir uma adequada interpenetração das partículas polímero nas fibras durante a fase de deposição. Seguidamente, as fibras espalhadas entram numa câmara para deposição do termoplástico em pó. Finalmente, após a mecha com o termoplástico depositado (pré-impregnado) ter sido sujeita a um aquecimento que garanta uma adequada fixação das partículas às fibras, o semi-produto obtido deve ser arrefecido e enrolado em bobinas para posterior utilização no equipamento de transformação pretendido.

Tendo sempre em conta uma visão integrada do funcionamento conjunto, procurou-se conceber individualmente cada uma das unidades acima descritas usando os materiais de menor custo e mais adequados a cada função e recorrendo a infra-estruturas normalmente existentes em qualquer unidade industrial. Com esta uma construção modular, tornava-se mais fácil efectuar alterações em cada unidade (módulo) por forma a afinar o equipamento durante a sua fase de arranque e/ou ajustá-lo à utilização de outros materiais ou, mesmo, a integrar novos módulos, como mais adiante se verá, para produzir pré-impregnados em fita (PCTs) apresentando um estado de impregnação mais avançada.

Assim, decidiu-se utilizar um sistema de armazenamento que permitisse o emprego de bobinas de mechas de fibra de desenrolamento interior, dado estas serem mais baratas e também de aquisição mais fácil que as de desenrolamento exterior. Optou-se por usar um espalhador pneumático para a unidade de espalhamento pois todas as unidades fabris possuem, em geral, rede de ar comprimido. Finalmente, apenas se usaram meios mecânicos simples no sistema de deposição de partículas, isto é, não houve recurso a meios electrostáticos complexos e a agentes líquidos aderentes de difícil aquisição empregues noutras máquinas actualmente existentes.

Como, para alguns termoplásticos, as condições atmosféricas podiam influenciar a quantidade de polímero depositado nas fibras, o equipamento foi, ainda, concebido por forma a poder ser facilmente colocado no interior de uma câmara, onde se pudessem controlar, facilmente, a temperatura e, sobretudo, a humidade relativa do ar.

Sendo cada uma das unidades do equipamento projectado alvo de descrição mais pormenorizada nos sub-capítulos subsequentes, resumem-se a seguir alguns dos melhoramentos que o equipamento projectado e construído neste trabalho (ver fotografia na Fig. 5.2) oferece relativamente a outros já existentes:

i) um novo sistema de armazenamento de fibras que permite a utilização de bobinas de uso corrente, mais baratas, com desenrolamento interior;

ii) eliminação do sistema de tensionamento das fibras, o que permite reduzir o número de motores eléctricos utilizados, eliminar os respectivos sistemas de controlo e sincronização de velocidades de rotação e possibilita a produção do pré-impregnado em contínuo com menor número de paragens;

iii) aplicação de um novo sistema pneumático de espalhamento com melhoria efectiva da separação dos filamentos das fibras;

iv) projecto mais vantajoso da câmara de deposição que permite a deposição do pó termoplástico em ambos os lados das mechas de fibra e evita a recirculação do polímero pelo interior do ventilador;

v) utilização de um sistema de enrolamento final mais compacto dos pré-impregnados e permitindo uma mais fácil colocação/remoção de bobinas.

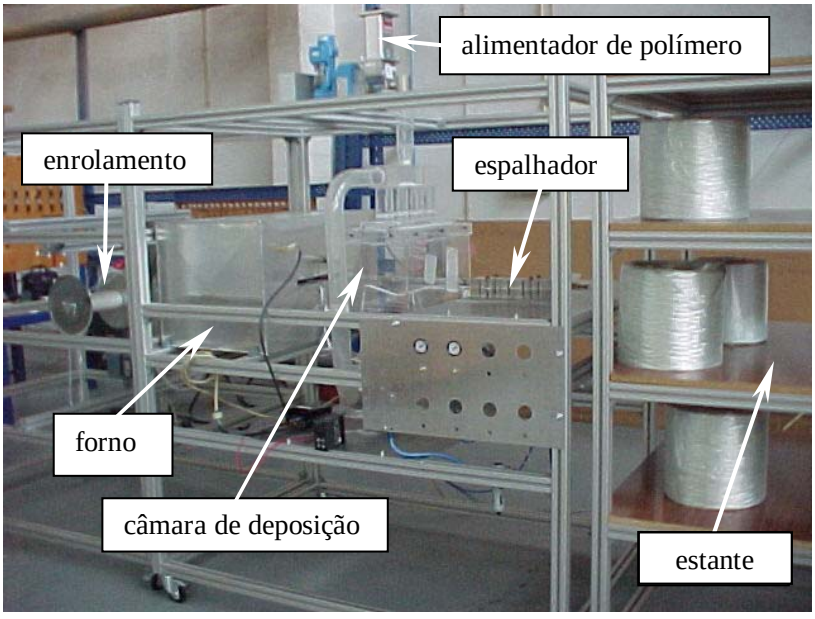


Figura 5.2 Imagem geral do equipamento desenvolvido.

Para além do que atrás se disse, estabeleceram-se as seguintes características básicas de projecto para o equipamento a construir:

- trabalhar com polipropileno;
- poder utilizar mechas de fibras até 2400 Tex;
- temperatura máxima do forno: 1000 ºC;
- velocidade máxima de trabalho: 4 m/min;
- diâmetro máximo das partículas de polímero 1 mm;
- trabalhar com quatro bobinas de mechas de fibra em simultâneo;
- produzir *towpregs* com fracção mássica de polímero até 25 %.

As instruções de operação da nova linha de produção de *towpregs* de matriz termoplástica construída durante este trabalho são apresentadas no Anexo V. Os sub-capítulos seguintes apresentam, por sua vez, com maior detalhe, as soluções construtivas definitivas adoptadas nas cinco unidades constituintes do equipamento definidas anteriormente (Fig. 5.1), bem como os princípios que estiveram na base das decisões tomadas.

5.1.1 Unidade de armazenamento

Esta primeira unidade é constituída por uma estante que tem como única função armazenar as bobinas de mechas de fibras de reforço a utilizar na produção de *towpregs*. Dispõe, ainda, de dispositivos de guiamento para que as mechas de fibra, desenroladas das respectivas bobinas, sejam convenientemente guiadas até à unidade de espalhamento seguinte, onde são convenientemente introduzidas no espalhador pneumático.

A estante, com dimensões mostradas na Figura 5.3, foi construída usando uma estrutura em perfis Bosch 45×45 L.

Definiram-se as dimensões da estante, que é munida de rodízios para poder ser mais facilmente movimentada, para que a pudesse não só armazenar a totalidade de bobinas necessárias ao fabrico dos towpregs na prateleira superior (16 bobinas), mas também as de apoio ao funcionamento/manutenção do equipamento (mais 32 bobinas). Usou-se contraplacado de madeira no fabrico das prateleiras e o sistema de guiamento das mechas, que permite encaminhar correctamente as mechas até ao espalhador, é constituído por uma placa de polietileno (HDPE) com 5 mm de espessura, munida de furos de 8 mm de diâmetro que permitem uma passagem franca das mechas de fibras de vidro de 2400 Tex usadas no trabalho.

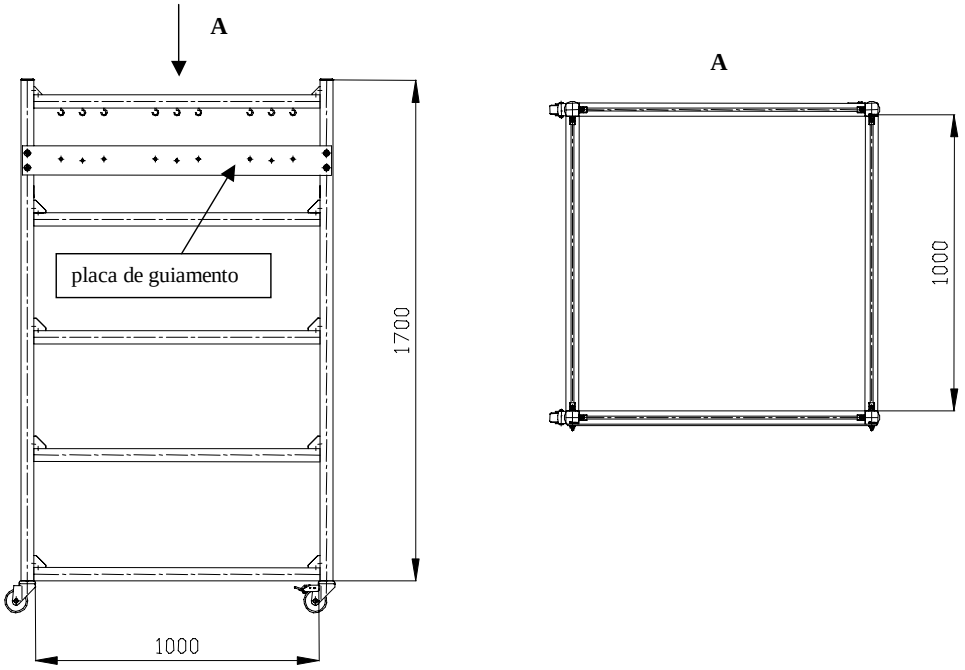


Figura 5.3 Armazém das bobinas de fibra.

5.1.2 Unidade de espalhamento das fibras

Para que todos os filamentos individuais que constituem as mechas de fibras entrem em contacto com partículas de polímero e se verifique uma adequada interpenetração fibra/polímero na câmara de deposição, é necessário espalhar as mechas e separá-la em filamentos elementares, tendo especial cuidado em não os danificar. Para esse fim, projectou-se um espalhador pneumático (Fig. 5.4) constituído por duas placas de acrílico transparente apresentando rasgos com geometria e dimensões baseada em estudos anteriores [283], 3 orifícios para tomadas de ar comprimido e um furo para posicionamento de um injector, que permite facilmente observar, a olho nu, a separação dos filamentos.

Como se pode observar na Figura 5.4, as fibras entram no espalhador através de um canal com secção inicial rectangular constante que se transforma num divergente a partir de um dado comprimento. A mecha de fibras, por acção do ar comprimido, vai-se espalhando ao atravessar o canal, devendo apresentar os seus filamentos constituintes completamente separados à saída.

Um injector de ar comprimido encontra-se colocado no início do divergente e existem três orifícios por onde se faz passar um pequeno fluxo de ar comprimido a pressão controlada. Estas últimas três tomadas de ar têm como função desestabilizar o movimento longitudinal a velocidade constante das fibras, o que facilita a sua separação e permite garantir que o fluxo de ar proveniente do injector se escoa em direcção à saída.

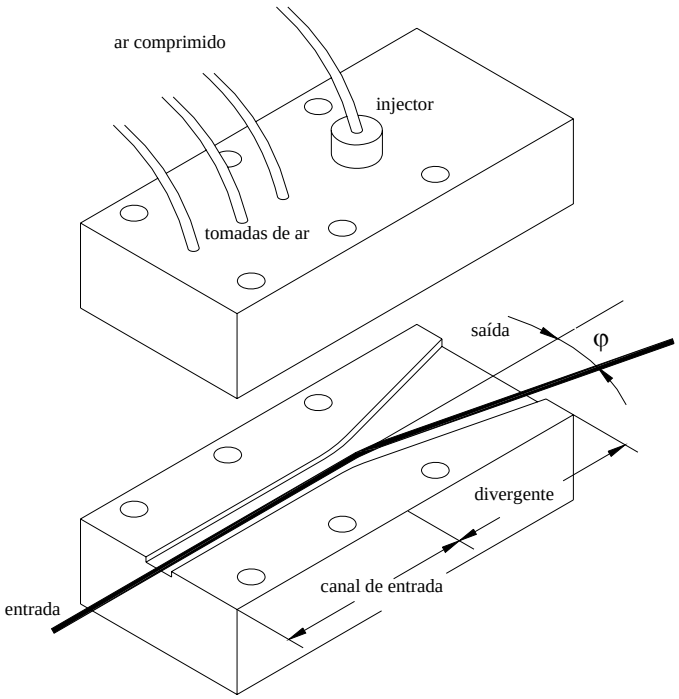


Figura 5.4 Desenho esquemático do espalhador pneumático.

O injector gera, com pressão controlada, um fluxo de ar comprimido que é responsável pelo espalhamento das fibras. O controlo da pressão do ar, no injector e nas tomadas de ar, é assegurado por válvulas pneumáticas redutoras de pressão munidas de manómetros indicadores de pressão.

Os desenhos de detalhe do espalhador e do injector apresentam-se no Anexo V.

Logo após as primeiras análises de funcionamento do espalhador, detectou-se a necessidade de controlar adequadamente a pressão no injector e nas três tomadas de ar. De facto, sabendo-se que no espalhador, as fibras ficam sujeitas à força resultante do seu tensionamento, F_t, e à exercida pelo ar comprimido sob pressão, F_a, a situação de equilíbrio verificar-se-á quando:

$$tg(\varphi)=F_a/F_t \tag{5.1}$$

onde, φ, é o ângulo de desvio dos filamentos (Fig. 5.4).

Estimando-se a velocidade do ar, v_a, à saída de um orifício cilíndrico, por [284]:

$$v_a = C\left(\frac{2\Delta P}{\rho}\right)^{1/2} \tag{5.2}$$

onde,

C é o coeficiente de escoamento que, na prática, toma o valor C=0,6 para as condições consideradas [284]

ΔP a variação de pressão e,

ρ a massa específica do ar.

Pode calcular-se a velocidade do ar à saída do espalhador, v_s, como:

$$v_s = v_a\left(\frac{A_e}{A_s}\right) \tag{5.3}$$

onde,
A_e é a secção do orifício de entrada do ar no espalhador e,
A_s, a secção final do divergente, por onde saem as fibras já espalhadas.

Por outro lado, sabendo-se que força de arrasto (F_a) de um fluxo de ar que se escoa sobre uma fibra cilíndrica é dada por [284]:

$$F_a = C_A A_n \frac{\rho v_m^{\ 2}}{2} \tag{5.4}$$

onde,
C_A é o coeficiente de arrasto,
A_n é a área projectada da fibra no plano perpendicular ao escoamento e,
v_m velocidade do escoamento.

Se se considerar que a velocidade característica do escoamento no espalhador, v_m, igual à média das velocidades que o ar apresenta à entrada e a saída do mesmo, a Eq. (5.4) pode rescrever-se como:

$$F_a = \frac{C_A A_n C^2}{4}\left(\left(\frac{A_e}{A_s}\right)^2 + 2\frac{A}{A_s} + 1\right)\Delta P \tag{5.5}$$

que, com excepção do coeficiente de arrasto (que depende do número de Reynolds do escoamento) e da variação da pressão, tem todos os seus termos constantes.

Como a variação do número de Reynolds depende da velocidade do escoamento que, por sua vez, depende apenas da variação de pressão (Eq. (5.2)), pode definir-se a força de arrasto como sendo, também, apenas dependente da variação da pressão:

$$F_a = f(\Delta P) \tag{5.6}$$

Donde se conclui que a maior ou menor abertura das fibras depende essencialmente da variação de pressão no espalhador e que, por isso, se torna imperativo controlar a pressão no espalhador.

Na realidade, sendo as mechas a espalhar constituídas por inúmeros filamentos, o escoamento de ar em cada interstício entre fibras acabará por ser influenciado pelo seu escoamento em todos os outros interstícios existentes. De qualquer modo, mesmo em caso de múltiplos interstícios entre fibras, parece ser razoável pensar-se que o escoamento do ar comprimido seja governado por uma equação semelhante à Eq. (5.4).

Como se poderia prever pela Equação (5.1), as experiências iniciais demostraram que o tensionamento das fibras devia ser reduzido ao mínimo para se obterem boas aberturas de espalhamento. Verificou-se, ainda, que a resistência gerada pelo atrito das fibras com as paredes do espalhador era suficiente para garantir uma velocidade de puxo constante para as mechas de fibras durante o movimento imposto pela bobina de final de enrolamento. Deste modo, decidiu-se prescindir da montagem de um sistema de tensionamento das fibras no equipamento, o que permitiu reduzir substancialmente não só o custo de fabrico do equipamento mas, também, a possibilidade de ocorrerem paragens com origem em quebras de fibras resultantes de eventuais falhas de sincronização

entre movimentos de desenrolamento e de enrolamento, respectivamente, à entrada e saída do equipamento.

Sendo as fibras de vidro bastante abrasivas, prestou-se especial atenção ao desgaste do espalhador e a eventuais quebras de fibras que podiam vir a ser causadas por condições excessivas de atrito. Após mais de 250 horas de produção, verificou-se que o desgaste do espalhador era mínimo e as quebras de fibras quase inexistentes, pelo que se considerou que tanto o material escolhido (PMMA) como o acabamento superficial e a maquinagem utilizados se revelavam adequados.

Para calcular a largura na saída do divergente, L_d, teve-se em conta o a largura da banda necessária para que todos os filamentos que constituem a mecha de fibra estivessem separados, alinhados e encostados uns aos outros:

$$L_d = \frac{2d_{lin}}{\pi \rho_f r_f} \tag{5.7}$$

onde,
d_{lin} é o valor da massa linear das mechas de fibras de vidro utilizadas (2400 Tex),
ρ_f é a massa específica da fibra de vidro e,
r_f raio dos filamentos (em μm).

No caso considerado, d_{lin} = 2400 Tex, resultando da aplicação da Eq. (5.7) um valor de 87 mm para a largura mínima de saída do divergente.

Para o canal de entrada utilizou-se uma largura de 7 mm, que correspondia, aproximadamente, à largura das mecha de fibras de vidro utilizadas (que se constatou corresponderem a, aproximadamente, 5 mm) mais uma folga de cerca de 2 mm.

Também se calculou a altura mínima do canal, que é constante ao longo de todo o comprimento do espalhador, considerando que ela tinha que ser, pelo menos, igual à altura do empilhamento que as fibras formariam se ocupassem toda a largura do canal, isto é:

$$a = \frac{2L_d}{7} r_f \tag{5.8}$$

Esta expressão conduzia, nas condições consideradas, a um valor mínimo para a altura do canal (a) de 0,17 mm. Na prática utilizou-se uma altura de canal de 0,5 mm, para que se atenuassem as forças de atrito desenvolvidas entre as fibras e o espalhador. Assim a secção do canal no espalhador ficou com as dimensões de 7×0,5 mm^2.

Deve-se referir que, o espalhador apesar ter revelado grande eficiência no espalhamento das mechas de fibras de vidro de 2400 Tex, é um elemento passível a ser sujeito a alterações quando se utilizem mechas das fibras com peso linear ou características significativamente diferentes. De facto, embora mantendo a mesma configuração, já se tornou necessário reajustar as dimensões do canal de entrada e a largura de saída do divergente para manutenção de um espalhamento eficaz quando, num trabalho paralelo a este; se utilizaram mechas de fibras de vidro com 675 Tex.

Na Figura 5.5, podem-se ver os dois espalhadores já usados no equipamento construído, para espalhar mechas de fibras de vidro com 2400 Tex (fieira de maior dimensão) e com 675 Tex (fieira de menor dimensão).

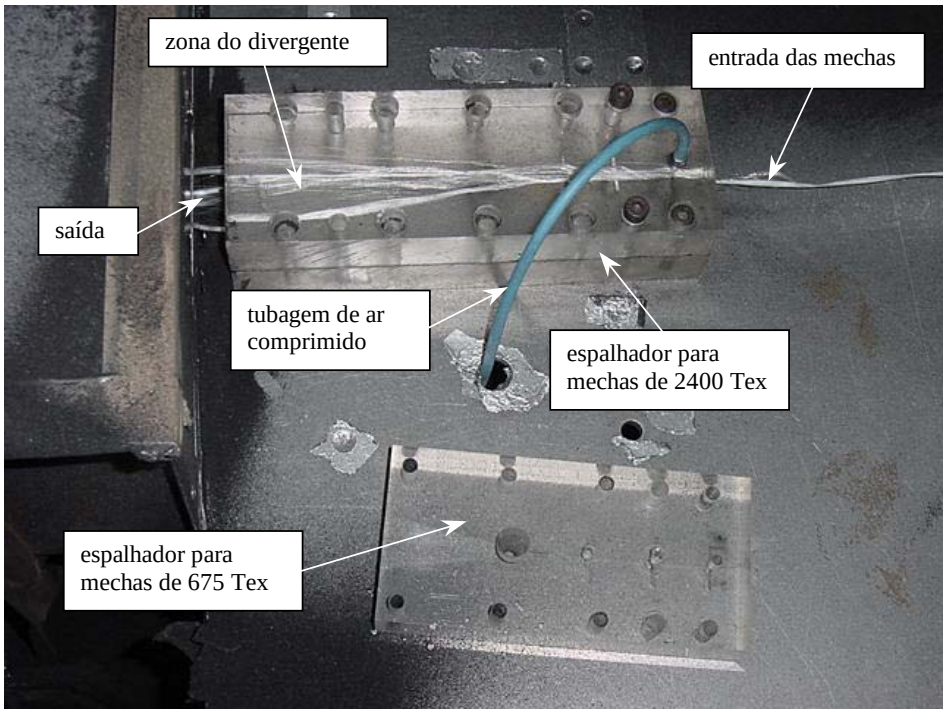


Figura 5.5 Espalhadores em acrílico já usados para mechas de fibras com 2400 e 675 Tex.

5.1.3 Unidade de alimentação e deposição de polímero em pó

As fibras, previamente espalhadas, passam para a câmara de deposição onde uma nuvem de polímero em pó, constantemente alimentada por um doseador de polímero, promove a sua deposição nas fibras.

O doseador deverá ser capaz de fornecer, em contínuo, a quantidade de polímero necessária para produzir *towpregs* com as mechas de maior peso linear definido (2400 Tex), à máxima velocidade de trabalho do equipamento e com a maior percentagem mássica de polímero desejada, tendo ainda em conta o polímero perdido na operação, sobretudo pelos rasgos que permitem a entrada e saída das fibras da câmara de deposição. Nestas condições, não considerando o polímero perdido, verificou-se que o doseador a adquirir deveria ter, no mínimo, um débito de 3,2 g/min. Tratando-se de um caudal mássico muito reduzido, seleccionou-se um doseador de duplo fuso 'Brabender®' referência TC12/12, capaz de fornecer, em contínuo, um caudal máximo de cerca de 4 g/min de polímero. Para além disso, este equipamento permitia regular, com precisão, o caudal de polímero entre os 0 e os 4 g/min.

Para se garantir o funcionamento ininterrupto do equipamento durante 8 horas, adicionou-se uma pequena tremonha, com forma de prisma invertido, à que vinha montada no doseador (Fig. 5.6).

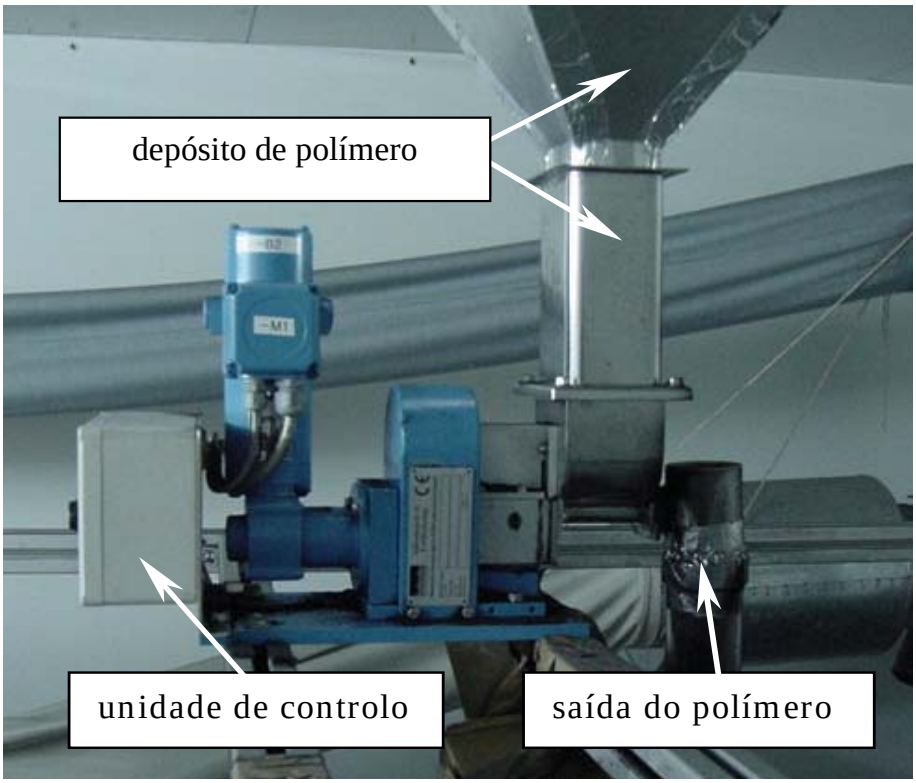


Figura 5.6 Doseador Brabender TC 12/12.

O polímero em pó cai por gravidade sobre as mechas de fibras pela parte superior da câmara de deposição, também fabricada em acrílico transparente para permitir uma fácil visualização dos fluxos do polímero no seu interior. O pó excedente, que não consegue permanecer sobre as fibras é então recirculado por meio de um ventilador centrífugo SODECA® de 0,18 kW, através de um tubo vertical, voltando a cair sobre as fibras. Este ventilador de caudal variável foi, contrariamente ao que acontecia noutros equipamentos semelhantes, posicionado lateralmente para que não houvesse passagem de polímero pelo seu interior e para minimizar a deterioração e manutenção de todos os seus componentes mecânicos e eléctricos.

Para que se garanta a produção de um pré-impregnado com a percentagem de fibra desejada desde o arranque da linha de deposição, torna-se necessário introduzir, inicialmente, uma quantidade suplementar de polímero em pó na câmara de deposição. Neste trabalho, foram tipicamente introduzidos, inicialmente, na câmara de deposição cerca de 250 g de polímero em pó.

A câmara de deposição utilizada encontra-se esquematicamente representada na Figura 5.7. Como se pode ver, para depositar eficazmente o termoplástico sobre as fibras promoveu-se a criação de uma nuvem de partículas no interior da câmara, através da recirculação do termoplástico em pó pelo tubo vertical e embate de uma parte dele nos deflectores.

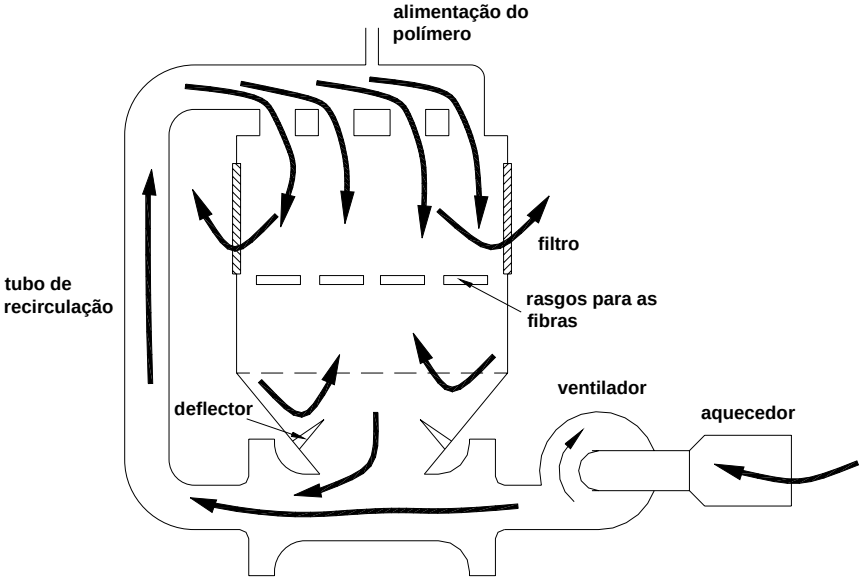


Figura 5.7 Representação esquemática da secção transversal da câmara de deposição.

Na recirculação, um fluxo de ar permite que o excesso de partículas termoplásticas, que cai na parte inferior da câmara por não se depositar nas fibras de reforço, seja novamente impulsionado e transportado para a parte superior através do tubo vertical. Para garantir a circulação do ar tornou-se, ainda, necessário abrir rasgos laterais na câmara de deposição. Nestes rasgos, usaram-se filtros de feltro para impedir a saída do pó para o exterior e minimizar as perdas de carga no ar expelido pelo ventilador.

Para seleccionar um ventilador capaz de gerar um fluxo de ar com velocidade suficiente para impulsionar, transportar e fluidizar as partículas de polímero durante a recirculação, pressupôs-se um escoamento do ar em regime laminar para o transporte de partículas finas. Nesse caso, para partículas esféricas e desprezando o efeito da impulsão do ar, o valor da velocidade mínima de fluidização, u_f, foi calculada por [285]:

$$u_f = \frac{\rho_p g \varepsilon^3 d_p{}^2}{150\eta(1-\varepsilon_p)} \tag{5.9}$$

onde,

ρ_p é a massa específica das partículas de polipropileno,

g a aceleração da gravidade,

ε_p a porosidade,

d_p o diâmetro médio das partículas e,

η a viscosidade do ar.

Como para a grande maioria dos materiais granulados o valor de ε_p varia entre 0,3 e 0,5 [286], admitiu-se um valor de 0,4 para a porosidade. Considerando-se, por outro lado, valores de 2×10^{-5} Pa×s e 1 mm, respectivamente, para a viscosidade do ar e maior diâmetro médio das partículas de polímero, obteve-se uma velocidade mínima de fluidização de 0,32 m/s.

Tornando-se necessário gerar um fluxo de ar com velocidade no tubo vertical da câmara de deposição superior à obtida, optou-se por montar e ensaiar um ventilador centrífugo SODECA®, com 0,18 kW de potência e caudal variável por controlo de frequência da sua velocidade de rotação (máxima: 2850 r.p.m.). De facto, a complexidade do escoamento de ar na câmara levou-nos a optar por medir directamente a velocidade do fluxo de ar no tubo vertical introduzindo por um orifício aí realizado um pequeno anemómetro portátil. Das medições efectuadas no tubo vertical de recirculação com o ventilador nas condições típicas de funcionamento obteve-se um valor médio para velocidade do ar de cerca de 6 m/s. Sendo este valor bastante superior à velocidade mínima de fluidização acima determinada, o ventilador ensaiado foi considerado adequado.

O tempo que as fibras de reforço permanecem dentro da câmara de deposição era outro dos factores que mais podia influenciar a quantidade de partículas termoplásticas que se depositavam sobre os filamentos de reforço. Para aumentar o tempo de permanência das fibras dentro da câmara de deposição, e assim o teor mássico de polímero, três rolos dispostos em V foram montados no interior da câmara de deposição (Fig. 5.8).

Cada mecha de fibras, anteriormente espalhada, passa por cima do primeiro rolo, colocado na parte superior, depois por baixo de um segundo rolo inferior e, novamente, por cima de um último rolo, também colocado na parte superior e imediatamente antes do rasgo de saída da câmara de deposição.

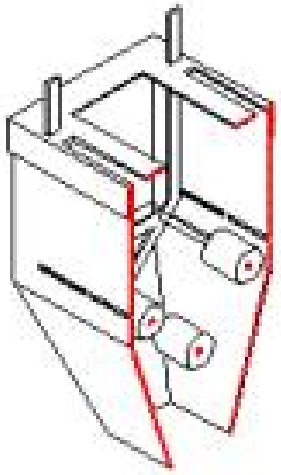


Figura 5.8 Disposição dos rolos de guiamento das fibras no interior da câmara de deposição.

Para que não houvesse quebra de fibras na sua passagem pelos rolos, estes foram projectados por forma a possuírem um raio muito superior ao raio crítico de rotura das fibras por flexão, r_b, que se calculou a partir da seguinte expressão [287]:

$$\frac{r_b}{2r_f} = \frac{E_f}{2X_f} \tag{5.10}$$

onde,
r_f é o raio das fibras,
E_f módulo de Young e,
X_f tensão de rotura.

Tendo-se obtido um valor para raio crítico de 0,15 mm, utilizaram-se rolos com um raio cerca de 100 vezes superior (15 mm).

Por fim, acoplou-se um soprador de ar quente marca Leister de 3 kW ao ventilador para aquecer do ar que entra na câmara de deposição e, assim, também controlar a temperatura no interior da câmara de deposição. Para controlar a temperatura na câmara colocou-se um termopar (tipo K) no seu interior associado com um controlador de temperatura BCT-2220 da Honeywell, que permite ligar e desligar o soprador de ar quente.

5.1.4 Unidade de aquecimento do polímero

Após a impregnação das fibras com polímero, uma adequada adesão do polímero às fibras no pré-impregnado é conseguida através do amolecimento do polímero durante a passagem por um forno. No forno, após terem sido aquecidas, as partículas termoplásticas formam pontes entre si podendo mesmo, no limite, formar-se gotas de maior dimensão a partir da coalescência de partículas vizinhas até se atingir a configuração final com que se apresentam no pré-impregnado produzido.

Para projectar o forno foi necessário calcular o tempo que o pré-impregnado deveria permanecer no forno para que este atingisse a temperatura requerida. Conhecidas as propriedades térmicas do termoplástico, o tempo mínimo de permanência no forno foi determinado somando o tempo necessário para que o polímero atingisse a temperatura desejada por aquecimento, de convecção e radiação, com os tempos necessários para que se verificasse a fusão e a coalescência das partículas de polímero.

O tempo necessário para que o polímero atingisse a temperatura desejada foi determinado após cálculo do coeficiente total de transferência de calor causado por convecção e radiação durante o aquecimento.

Tomando-se como dimensão característica, *W*, uma largura para as fibras espalhadas de 8×10^{-2} m, uma temperatura no forno de 240 ºC e uma temperatura a atingir no pré-impregnado de 230 ºC, determinou-se o coeficiente de transferência de calor por convecção, h_c, a partir da equação que exprime o aquecimento por convecção natural transitória de uma placa horizontal longa no interior de um espaço confinado [288]:

$$\frac{h_c L}{k} = 0.54\left[\left(\frac{g\beta\Delta T L^3\rho}{\eta^2}\right)\left(\frac{c_p\eta}{k}\right)\right]^{\frac{1}{4}} \qquad (5.11)$$

onde,
W é uma dimensão característica,
k condutibilidade térmica do ar,
g aceleração da gravidade,
β coeficiente de expansão volumétrica do ar,
ΔT diferença de temperaturas,
ρ a massa específica do ar,
η viscosidade do ar e,
c_p calor específico do ar a pressão constante.

Considerando as seguintes propriedades do ar à temperatura de 235 ºC: coeficiente de expansão volumétrica (calculado como 1/T, sendo T a temperatura absoluta do gás), β= 0,00197 K^{-1}, massa específica, ρ=0,69 kg/m^3, condutibilidade térmica, k= 0,040 W/m·ºC, viscosidade, η= 2,67 10^{-5} Pa×s, e calor específico a pressão constante, c_p= 1,03·10^3 J/kg·K [288]. Estes valores foram introduzidos na Eq. (5.11), obtendo-se para coeficiente de transferência de calor por convecção o valor de 3,9 J/(s·ºC·m^2).

Seguidamente, determinou-se o coeficiente de transferência de calor por radiação, h_r, através da equação que permite calcular as trocas de fluxo de calor por unidade de área entre um corpo e o seu meio envolvente, considerado como tendo dimensões consideravelmente superiores (forno) às do corpo considerado:

$$\frac{q}{A_a} = \sigma_{sb}\varepsilon_m(T_h^4 - T^4) \tag{5.12}$$

onde,
q é o calor libertado,
A_a área efectiva exposta ao aquecimento,
σ_{sb} constante de Stefan-Boltzmann (5,67·10^{-8} W/m^2·K^4),
ε_m emissividade do meio,
T_h temperatura absoluta do forno e,
T temperatura absoluta do pré-impregnado.

Dividindo-se a equação (5.12) por T_h-T, reconhece-se no 1º membro a expressão do coeficiente de transferência de calor. Tomando-se para emissividade do meio um valor de ε_m=0,74, de acordo com um trabalho anteriormente publicado sobre o aquecimento do ar [289], obteve-se um valor para coeficiente de transferência de calor por radiação de h_r= 22,0 J/(s·ºC·m^2).

Obtendo-se, finalmente, um valor para o coeficiente de transferencia de calor total de h_t= 25,9 J/(s·ºC·m^2), a partir da soma dos coeficientes de convecção e radiação:

$$h_t = h_r + h_c \tag{5.13}$$

Para verificar se se podia negligenciar a influência das trocas de calor por condução no aquecimento do pré-impregnado, determinou-se ainda o número de Biot (Bi) por [288]:

$$Bi = \frac{h_t l_c}{k_p} \tag{5.14}$$

onde,
h_t é o coeficiente de transferência de calor,
l_c uma dimensão característica e,
k_p a condutibilidade térmica do polímero.

Tomando-se como dimensão característica o quociente volume/área superficial das partículas de polímero esféricas de maior dimensão, com raio r_p=5×10^{-4} m, obtém-se para l_c valor de, l_c=r_p/3. Considerando-se o valor do coeficiente de transferência de calor anteriormente calculado, h_t= 25,9 J/(s·ºC·m^2) e ainda uma condutibilidade térmica para o polipropileno de, k_p= 0,2 W/m·ºC,

obteve-se um valor de 0,02 para o número de Biot. Como este valor é muito inferior a 0,1, pode-se considerar o aquecimento por condução do pré-impregnado apenas residual.

Seguindo um procedimento descrito na bibliografia [23], onde se admite que a análise do regime transitório de transferência de calor pelo pré-impregnado pode ser considerada concentrada (isto é a distribuição de temperatura é uniforme no pré-impregnado), calculou-se o tempo necessário para o polímero atingir a temperatura pretendida, t_h, pela seguinte expressão:

$$t_h = \frac{m_p c}{h_t A_a} \ln\left(\frac{T_h - T_a}{T_h - T}\right) \tag{515}$$

onde,

m_p representa a massa do pré-impregnado dentro do forno,
c calor específico do pré-impregnado a pressão constante,
h_t coeficiente total de transferência de calor,
A_a área efectiva de transferência de calor,
T temperatura do pré-impregnado(*towpreg*),
T_h temperatura do forno e,
T_a temperatura ambiente (Fig. 5.9).

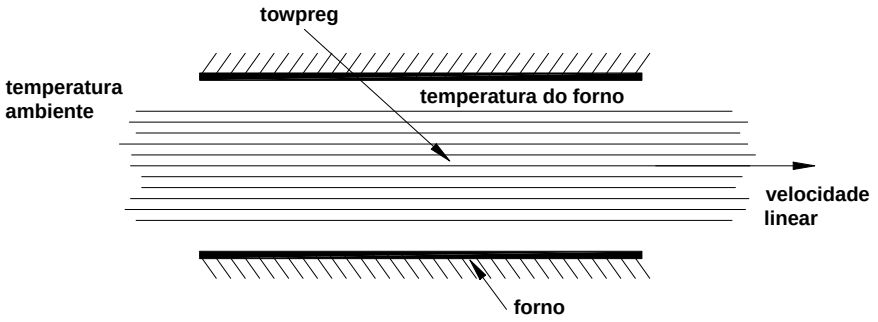


Figura 5.9 Aquecimento no forno das fibra impregnadas com o polímero em pó.

Em termos do peso linear do pré-impregnado, a equação anterior pode apresentar-se como:

$$t_h = \frac{d_{tow} c}{h_t W} \ln\left(\frac{T_h - T_a}{T_h - T}\right) \tag{5.16}$$

onde, W, é a largura do pré-impregnado com as fibras espalhadas (8×10^{-2} m) e, d_{tow}, a sua densidade linear (3,2 g/m).

Como o pré-impregnado tem um valor de calor específico compreendido entre o valor do das fibras (cerca de 0,9 kJ/kg·K) e do polímero (cerca de 2,0 kJ/kg·K), tomou-se para cálculo o valor que conduzia ao tempo de aquecimento mais longo, isto é, o valor de 2,0 kJ/kg·K correspondente ao polipropileno. Assim, após substituir este valor na Eq. (5.16), determinou-se um tempo mínimo necessário para aquecer o termoplástico de 9,5 s.

Por outro lado, o tempo que é necessário para coalescer as partículas de polímero, t_{if}, num dado comprimento da ponte que se forma entre partículas adjacentes, x, pode ser estimado por (23):

$$t_{if} = \frac{2\eta x^2}{3\gamma r_p} \tag{5.17}$$

onde,

η é a viscosidade do polímero,
γ tensão superficial do polímero,
r_p raio das partículas de polímero e,
x comprimento da ponte estabelecida entre as partículas coalescidas.

Considerando-se na Eq. (5.17) para o polipropileno à temperatura de 235 ºC, uma tensão superficial de 17,3 mN/m [247] e um valor máximo de viscosidade de 700 Pa·s para pequenas taxas de corte, e ainda um comprimento a fundir da ordem do raio das fibras de vidro (6,9 μm), obteve-se o valor de 0,19 s como tempo mínimo necessário para fundir as partículas.

Por forma calcular-se o tempo necessário para que o termoplástico molhasse um determinado comprimento de pré-impregnado, t_w, admitiu-se que as partículas de polímero mais pequenas tinham um raio com dimensão semelhante à do raio das fibras (6,9 μm) e rescreveu-se a anterior Eq. (5.17) da seguinte forma (23):

$$t_w = \frac{4\eta x_w^{\,2}}{\gamma r_f \cos\theta_s} \tag{5.18}$$

onde,

x_w é o comprimento da zona molhada pela partícula de polímero na fibra,
r_f raio das fibras e,
θ_s ângulo de contacto entre a superfície da partícula de polímero e a superfície da fibra, determinado numa situação de equilíbrio entre todas as energias superficiais presentes.

As fibras impregnadas com polipropileno observadas ao microscópio permitiram concluir que o ângulo θ_s é tipicamente inferior a 30º. Considerando ainda pretender-se obter um pré-impregnado flexível, restringiu-se também o comprimento a molhar a um valor igual ao do raio das fibras. A aplicação destes valores na anterior Eq. (5.18) permitiu estimar em 1,29 s o tempo necessário para as partículas molharem suficientemente as fibras.

Finalmente, determinou-se o tempo total mínimo que se tornava necessário manter o pré-impregnado no forno através da soma dos tempos anteriormente calculados:

$$t = t_w + t_{if} + t_h \tag{5.19}$$

Obtendo-se um valor final para o tempo de permanência do pré-impregnado no forno de cerca de 11 s.

Para que se garantisse a permanência do pré-impregnado durante esse tempo à velocidade máxima de fabrico (4 m/min), o forno foi fabricado com 0,7 m de profundidade.

Montou-se no forno um controlador de temperatura tipo BCT-2220 da Honeywell para permitir seleccionar a sua temperatura desejada de funcionamento até a um limite máximo de 1000 ºC.

5.1.5 Unidade de enrolamento final

Concebeu-se um sistema final de enrolamento constituído por um motoredutor 4P FRAMAN/COMBI63/110 da Harker & Sumner, incorporando um variador de velocidade, e "fuso" cilíndrico para transmissão de um movimento de vai-e-vem capaz de permitir que se atingisse uma velocidade linear de 10 m/min na linha de produção de pré-impregnados de matriz termoplástica (Fig. 5.10). O variador permite controlar a velocidade de rotação da bobina de pré-impregnado desde 0 até 60 r.p.m. Por outro lado, o movimento de vai-e-vem da mecha de pré-impregnado ao enrolar na bobina é sincronizado (por meio de engrenagens) com o de rotação desta por forma a garantir um passo lateral de 5 mm por cada rotação completa, dado esta ser a largura aproximada do pré-impregando à entrada do rolo final de enrolamento.

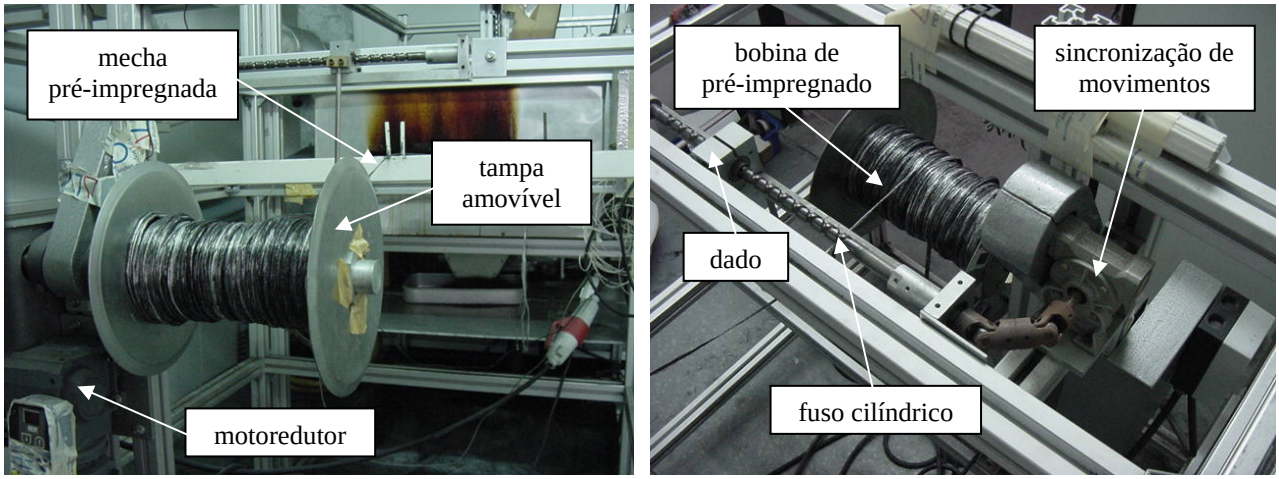


Figura 5.10 Sistema final de enrolamento.

O enrolamento do pré-impregnado efectua-se sobre um rolo de cartão com 200 mm de diâmetro por 250 mm de largura, podendo ser enrolados cerca de 500 m de pré-impregnado em cada bobina, o que resulta num diâmetro final de cerca de 250 mm.

Se se mantiver constante a velocidade de rotação de motoredutor durante o enrolamento do pré-impregnado, à medida que o diâmetro da bobina final de enrolamento aumenta a velocidade linear de enrolamento também aumenta, atingindo-se no final do enrolamento um valor 25 % superior ao inicial. Deve, por isso, tomar-se a precaução de ir diminuindo a velocidade de rotação ao longo da produção de uma bobina de pré-impregnado por forma a manter-se constante o seu teor em fibra.

5.1.6 Fieira para a produção de PCT – Pre-Coated Tape

Numa segunda fase de desenvolvimento da linha de produção de pré-impregnados, para se diminuírem os tempos de consolidação durante a posterior transformação dos pré-impregados em estruturas compósitas, nomeadamente por enrolamento filamentar, foi decidido instalar uma fieira na unidade de aquecimento imediatamente a seguir ao forno e antes do enrolamento final. Esta fieira, permite a

obtenção de um pré-impregnado em fita quase completamente impregnado, designado por PCT – Pre-Coated Tape, que apresenta um grau de impregnação bastante mais avançado os *towpregs* iniciais.

A fieira (Fig. 5.11) é constituída por duas placas com 150 × 80 (mm) em aço, cromado na zona de contacto com o pré-impregnado, munidas de aquecimento independente e guiadas verticalmente por quatro colunas e respectivos casquilhos. O aquecimento é assegurado por oito resistências eléctricas, quatro em cada placa, com 10 mm de diâmetro por 40 mm de comprimento e 250 W de potência. Dois controladores de temperatura tipo BCT-2220 da Honeywell, asseguram o controlo da temperatura que é lida em cada uma das placas por meio de dois termopares tipo K. A pressão exercida pelas placas pré-impregnado é regulada por uma mola de aço capaz de exercer uma força máxima de 500 N entre elas. Um desenho detalhado da fieira usada encontra-se no Anexo V.

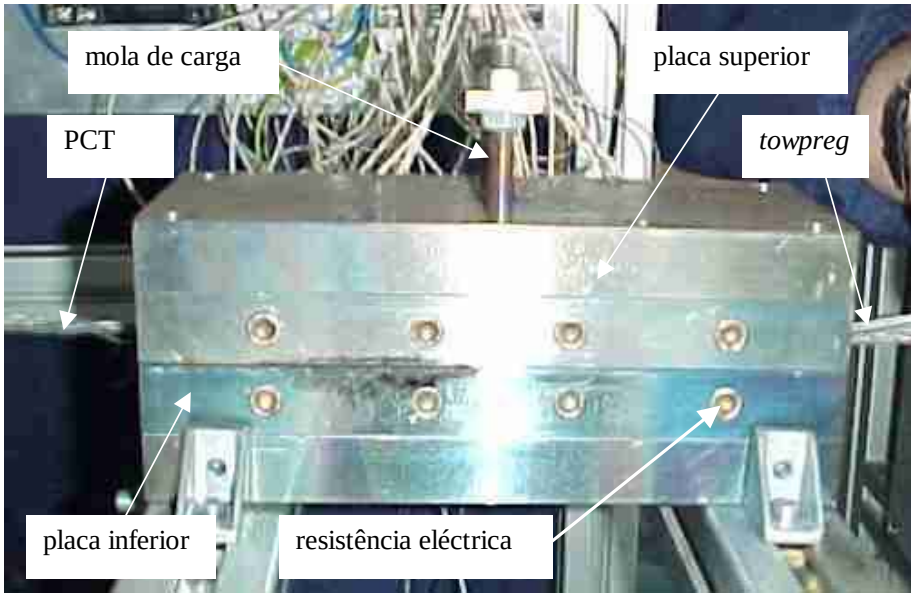


Figura 5.11 Fieira para a produção de PCT.

Tendo em conta o espaço existente para a colocação da fieira, entre a saída do forno e o enrolamento das bobinas de pré-impregnado, optou-se por projectar a fieira com os 150 mm de comprimento útil. Para uma largura do pré-impregnado de cerca de 5 mm, se a mola exercer uma força de 500 N a pressão média no pré-impregnado será de aproximadamente 0,67 MPa.

5.2 Tecnologia de enrolamento filamentar para o processamento de pré-impregnados de matriz termoplástica

Este sub-capítulo descreve a máquina de enrolamento filamentar utilizada no processamento dos pré-impregnados produzidos pela linha de deposição que foi descrita no sub-capítulo anterior.

Trata-se de um equipamento que, por se basear num equipamento de enrolamento filamentar convencional para fabrico de estruturas compósitas de matriz termoendurecível, pode vir a ser facilmente adoptado pela indústria que actualmente fabrica compósitos termoendurecíveis por enrolamento filamentar. A tecnologia foi, aliás, no âmbito de um projecto de investigação e desenvolvimento em consórcio com uma empresa portuguesa, já implantada com êxito na indústria [9].

A tecnologia de enrolamento filamentar a seguir descrita e usada, neste trabalho, para transformar os pré-impregnados de matriz termoplástica produzidos, foi também já objecto de diversos publicações científicas [9, 290-294].

5.2.1 Adaptação de um equipamento de enrolamento filamentar convencional ao processamento de '*towpregs*'

Para processar os pré-impregnados de matriz termoplástica produzidos na máquina descrita no anterior parágrafo 5.1, adaptou-se um equipamento convencional de enrolamento filamentar dedicado ao fabrico de estruturas compósitas de matriz termoendurecível. Conforme se descreve num trabalho anterior [295], trata-se de uma máquina de controlo numérico com 6 eixos independentes (Fig. 5.12), capaz de enrolar estruturas compósitas cilíndricas com dimensões até 4 m de comprimento e 2 m de diâmetro. Inicialmente, o equipamento era basicamente constituído pelos seguintes sistemas: i) alimentação das mechas de fibras, responsável pelo seu desenrolamento e tensionamento, ii) impregnação das mechas de fibras, iii) controlo dos movimentos dos eixos baseado num CNC e, iv) controlo de movimentação do olhal de deposição das mechas, segundo seis eixos, representados esquematicamente na Fig. 5.13.

Estes seis eixos de movimentação do olhal de deposição das mechas designam-se por A, eixo de rotação do mandril, B e C, eixos de rotação do olhal de deposição, X, deslocamento longitudinal da carruagem, Y, movimento transversal do braço de suporte ao olhal de deposição e Z, movimento da carruagem em altura.

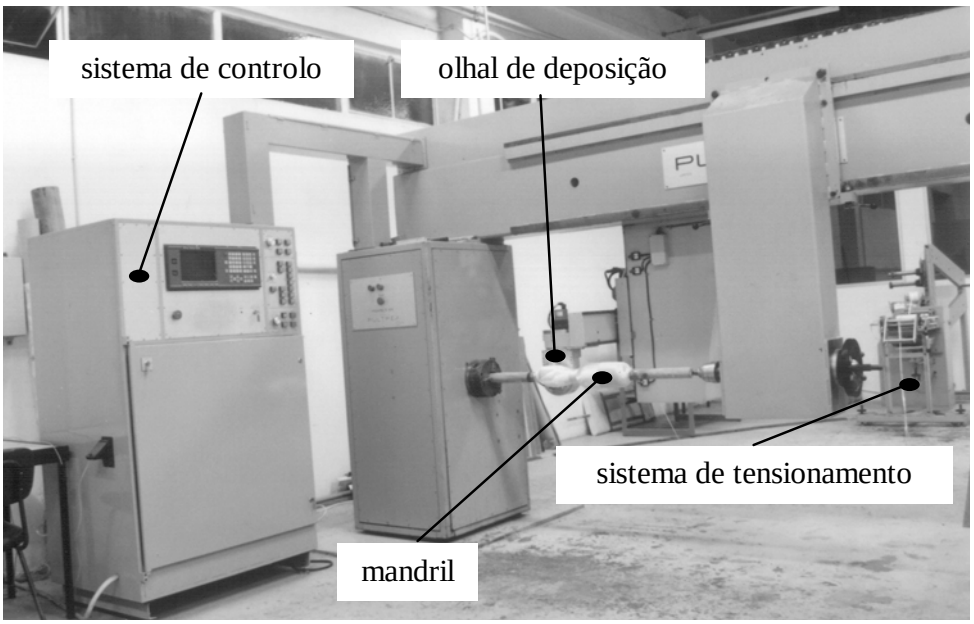


Figura 5.12 Equipamento convencional de enrolamento filamentar utilizado.

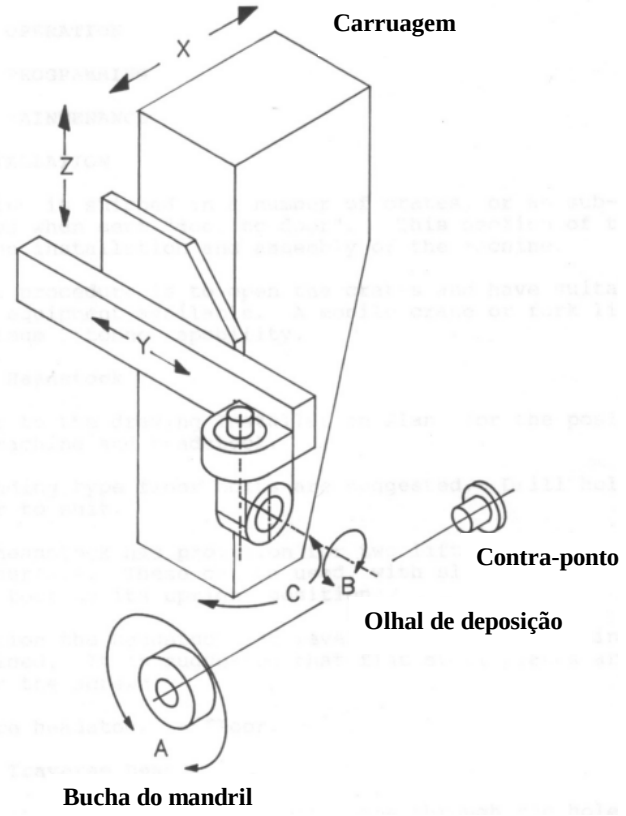


Figura 5.13 Esquema dos eixos da máquina de enrolamento filamentar utilizada neste trabalho.

Para que pudesse funcionar com os pré-impregnados de matriz termoplástica produzidos, efectuaram-se as seguintes alterações no equipamento convencional:

i) instalação de um sistema de pré-aquecimento;

ii) remoção do sistema de impregnação das mechas de fibras;

iii) instalação de um sistema de aquecimento;

iv) instalação de um sistema de consolidação;

v) utilização de mandris aquecidos.

Não tendo sidos alterados os sistemas de movimentação e controlo da máquina nem os de desenrolamento e tensionamento das mechas de fibras, o novo equipamento pode considerar-se como constituído por cinco unidades distintas (Fig. 5.14): i) unidade de desenrolamento e tensionamento das mechas de pré-impregnado, ii) unidade de pré-aquecimento, iii) unidade de aquecimento, iv) unidade de consolidação e, v) mandril.

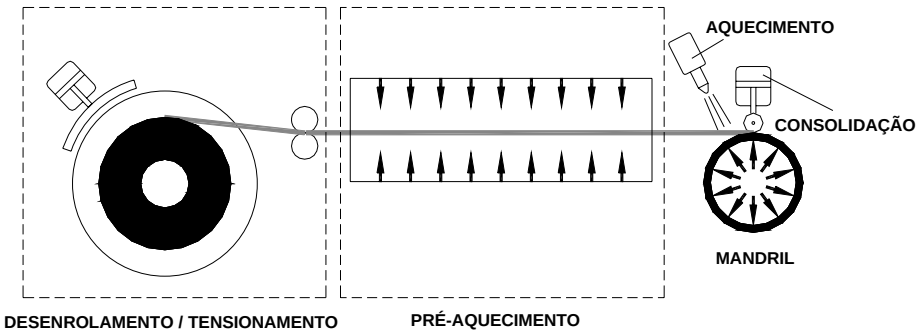


Figura **5.14** Esquema do sistema de enrolamento filamentar desenvolvido.

O processo inicia-se com o desenrolamento das bobinas de pré-impregnado produzidas na máquina descrita no parágrafo 5.1 na unidade originalmente existente no equipamento de enrolamento filamentar. Um sistema com regulação pneumática permite manter a pré-tensão desejada nos pré-impregnados por aplicação de uma força de puxo que poderá ir até 40 N. No Anexo IV, apresenta-se o gráfico fornecido pelo fabricante da máquina [296], que contém a relação entre a pressão regulada e a força de puxo efectivamente aplicada nos pré-impregnados.

Em seguida, as mechas são guiadas até ao interior do forno de pré-aquecimento, sendo posteriormente depositadas e enroladas no mandril em rotação pelo olhal de deposição. O movimento sincronizado da rotação do mandril e de translação do olhal de deposição permite gerar as trajectórias pretendidas durante o enrolamento. Na zona onde o pré-impregnado contacta com o mandril (zona de consolidação), um rolo de consolidação aplica pressão sob o pré-impregnado que, ao mesmo tempo, é localmente aquecido através de um fluxo de ar quente. Um outro fluxo de ar quente permite aquecer, pelo seu interior, o mandril oco.

O controlo de todos os movimentos referidos é conseguido por programação do CNC que utiliza linguagem ISO. No Anexo IV, são detalhadamente descritas as instruções de funcionamento do novo equipamento.

As novas unidades instaladas no equipamento convencional são objecto de descrição mais pormenorizada nos sub-capítulos seguintes.

5.2.2 Pré-aquecimento

Para manter uma velocidade de transformação que pudesse ser industrialmente aceitável, tornava-se necessário diminuir a viscosidade do polímero para valores tão baixos quanto possível. O sistema de pré-aquecimento permite aumentar a temperatura do pré-impregnado de modo a conseguir-se, antes do aquecimento, baixar a viscosidade do termoplástico para um valor desejável na zona de consolidação. Devido ao reduzido tempo de consolidação que o enrolamento filamentar permite, este sistema é essencial para que não sejam utilizadas temperaturas de aquecimento demasiado elevadas ou velocidades lineares muito baixas durante a transformação.

O cálculo do tempo de permanência do pré-impregnado no forno de pré-aquecimento até que seja atingida a temperatura desejada, condiciona o comprimento do mesmo. Utilizando um cálculo semelhante ao apresentado no parágrafo 5.1.4 para determinação do tempo de permanência no forno do equipamento de produção dos pré-impregnados e para uma velocidade linear do enrolamento filamentar máxima de 5 m/min, que corresponde a uma velocidade de rotação do mandril de 20 r.p.m. para o diâmetro de 80 mm, obteve-se o valor de 0,92 m para comprimento do forno de pré-aquecimento.

Na construção do forno de pré-aquecimento utilizou-se um tubo de aço inoxidável, com diâmetro interior de 30 mm, 1 mm de espessura e comprimento de 1 m, munido exteriormente de oito resistências eléctricas em forma de abraçadeiras da HASCO com potência individual de 500 W (Fig. 5.14). Para controlar a temperatura em 2 zonas distintas do forno, um painel lateral contendo dois controladores BCT-2220 da Honeywell associados a dois termopares tipo K para monitorização da temperatura foi montado na máquina na zona lateral do forno. As duas zonas referidas com controlo independente da temperatura, agrupam, uma as quatro resistências mais perto da entrada do forno e a outra as restantes quatro mais próximas da saída do referido forno. Os ensaios realizados permitiram concluir que se poderia elevar a temperatura no interior do forno de pré-aquecimento até aos 500 ºC.

Como se pode ver na Figura 5.15, teve-se o cuidado de montar o forno de pré-aquecimento solidário com o olhal de deposição por forma a garantir um movimento simultâneo de ambos os conjuntos durante o enrolamento filamentar.

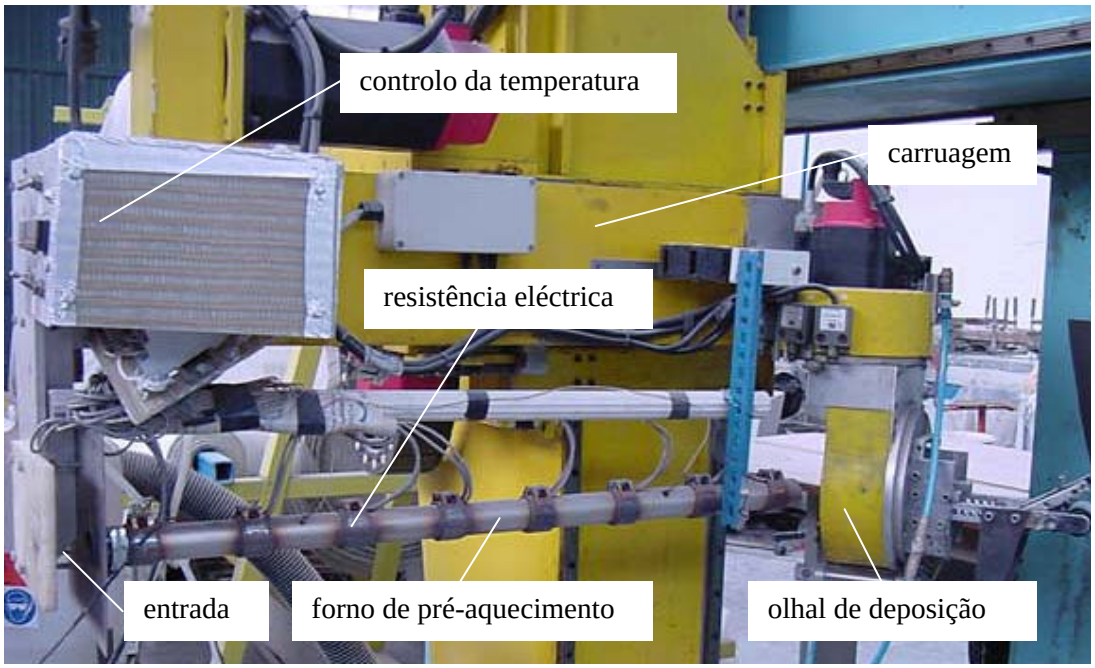


Figura 5.15 Forno de pré-aquecimento.

5.2.3 Aquecimento

Uma vez que a maior parte da energia necessária ao aquecimento do pré-impregnado é fornecida no forno de pré-aquecimento, optou-se por utilizar um sistema simples, com baixo custo e fácil controlo, para re-aquecer localmente o pré-impregnado no mandril. A escolha recaiu sobre um dos sistemas de ar quente que mais facilmente se podiam adquirir no mercado, um soprador de ar quente Leister com 200 l/min de caudal máximo de ar e 3 kW de potência (Fig. 5.16). Este equipamento permite uma regulação da temperatura do ar desde a temperatura ambiente até 650 ºC. Para permitir que o fluxo de ar quente pudesse ser facilmente dirigido para a zona pretendida do mandril, montou-se o soprador num suporte orientável fixado ao conjunto da cabeça da máquina contendo o olhal de deposição.

Figura 5.16 Soprador de ar quente Leister de 3 kW.

Ensaios realizados com este equipamento permitiram verificar que se podia atingir uma temperatura máxima no pré-impregnado, na zona de consolidação, superior a 400 ºC.

A figura 5.17 mostra o soprador de ar quente colocado no seu suporte e fixo sobre o olhal de deposição, de modo a fazer incidir o sopro de ar quente na zona de consolidação. É visível o mandril circular e sobre este uma amostra de tubagem já produzida a partir do *towpreg*.

Figura 5.17 Fotografia mostrando a fixação do soprador no olhal de deposição.

5.2.4 Consolidação

Para que se verifique uma adequada interpenetração entre as sucessivas camadas do pré-impregnado e se obtenha um acabamento superficial adequado na estrutura compósita fabricada, torna-se indispensável a manutenção do material sobre pressão durante a consolidação.

Para este efeito foi montado na cabeça da máquina um cilindro em aço FESTO tipo ESN-25-50P, com diâmetro do êmbolo de 25 mm, um curso de 50 mm e retorno por mola. Utilizou-se ainda uma válvula reguladora de pressão FESTO de accionamento manual tipo LRL e um manómetro de pressão para regular com rigor a pressão do ar comprimido que alimenta constantemente o cilindro, desde 0 até aos 6 bar, de modo a permite manter constante a força aplicada sobre o pré-impregnado durante a consolidação. A força pôde assim ser regulada desde um valor próximo de zero até cerca de 250 N. Este cilindro aplica a sua força num rolete de aço com 40 mm de diâmetro e 60 mm de largura, que contacta com o pré-impregnado a consolidar, rolando sobre este, e permitindo a aplicação de uma pressão localizada na zona de consolidação.

5.2.5 Mandril aquecido

Como atrás foi por diversas vezes referido, a temperatura é um dos factores que mais influência a consolidação dos pré-impregnados de matriz termoplástica. Por essa razão e para manter a temperatura

durante a consolidação controlada dentro de valores desejáveis usou-se, neste trabalho, um mandril aquecido, no enrolamento filamentar.

O mandril usado, construído a partir dum tubo de aço inoxidável oco com um diâmetro exterior de 80 mm e espessura de 10 mm, foi internamente aquecido a partir de um fluxo de ar quente gerado por um soprador Leister de 3kW, semelhante ao do sistema usado no de aquecimento (ver parágrafo 5.2.3), montado numa das suas extremidades (Fig. 5.18). Este equipamento permitiu manter a temperatura do mandril (mantido sempre em rotação) até aos 300ºC, medidos por contacto de um termopar do tipo K na superfície exterior deste, durante os ensaios realizados neste trabalho. O soprador tem incorporado um potenciómetro que permite a regulação da temperatura do ar quente soprado.

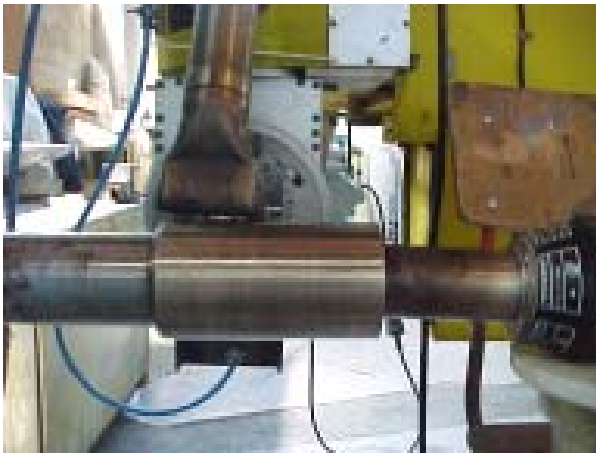


Figura 5.18 Sistema de aquecimento do mandril.

O desenho pormenorizado de fabrico do mandril aquecido usado neste trabalho apresenta-se no Anexo IV.

CAPÍTULO VI

6 Apresentação e discussão de resultados

Este capítulo encontra-se dividido nos quatro grandes sub-capítulos seguintes: i) caracterização das matérias-primas usadas neste trabalho, ii) produção e caracterização de pré-impregnados de matriz termoplástica, iii) consolidação dos pré-impregnados por compressão a quente e, finalmente, iv) transformação dos pré-impregnados por enrolamento filamentar.

No primeiro sub-capítulo apresentam-se e discutem-se as propriedades relevantes do polipropileno (PP) e das fibras de vidro (FV) usados na produção dos pré-impregnados de matriz termoplástica estudados. Tendo já sido, como se referiu no parágrafo 4.2.1 do capítulo IV, a grande maioria das propriedades das mechas de fibras de vidro tipo E de 2400 Tex usadas (refª 305E-TYPE 30 DIRECT ROVING) determinadas no decurso de estudos anteriormente realizados e publicados [245], este sub-capítulo incide, sobretudo, sobre os ensaios efectuados e as propriedades que foram determinadas para o PP no decurso do presente trabalho.

No segundo sub-capítulo descrevem-se e optimizam-se as condições de produção dos pré-impregnados de matriz termoplástica no equipamento de deposição em contínuo desenvolvido, que se apresentou no parágrafo 5.1 do capítulo anterior, e apresentam-se as propriedades mais relevantes determinadas nos pré-impregnados fabricados. No terceiro, discute-se a consolidação dos pré-impregnados por compressão a quente, determinam-se as propriedades mecânicas relevantes nos compósitos produzidos por este método de fabrico e comparam-se os resultados experimentalmente obtidos com os previstos pelos modelos teóricos apresentados no capítulo III.

Por último, no quarto sub-capítulo, usa-se o equipamento de enrolamento filamentar desenvolvido e apresentado no parágrafo 5.2 do capítulo anterior para estudar os parâmetros de processamento de estruturas compósitas de matriz termoplástica tubulares a partir dos pré-impregnados fabricados, determinar a janela de processamento a utilizar no enrolamento filamentar dos compósitos FV/PP e, finalmente, determina-se as propriedades mecânicos mais relevantes nestes compósitos.

6.1 Caracterização das matérias-primas

6.1.1 Caracterização do PP

6.1.1.1 Determinação da granulometria do PP usando peneiros

Para caracterizar a granulometria do polipropileno ICORENE 9184B P usado no fabrico dos pré-impregnados de matriz termoplástica utilizou-se a técnica dos peneiros apresentada no parágrafo 4.2.3.2 do capítulo IV. Após pesagem das partículas retidas em cada peneiro, determinaram-se os valores que se encontram coligidos na tabela I.1.1 do anexo I.1. Os valores médios calculados a partir dos resultados mássicos directamente obtidos e, corrigidos através da Eq. (4.6) por forma a se contemplarem os resultados resultantes do empilhamento de todos os peneiros (nºs 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100, 120, 170, 230) e do recipiente, encontram-se sumariados nas 3ª e 4ª colunas da Tabela 6.1. Nas 5ª e 6ª colunas da tabela apresentam-se também os mesmos resultados calculados em termos de número de partículas a partir das Equações (4.2) e (4.4), respectivamente.

Tabela 6.1 Resultados médios obtidos nos ensaios com os peneiros

Nº do peneiro	**Abertura**	**Massa de partículas retidas (corrigida)**	**Frequência mássica**	**Nº de partículas**	**Frequência de partículas**
-	μm	(g)	(%)	($\times 10^3$)	(%)
recipiente	0	0,01	0,01	676	3,85
230	63	0,67	0,67	3160	17,99
170	90	2,44	2,44	4147	23,60
120	125	2,60	2,60	2112	12,02
100	150	5,26	5,26	2472	14,07
80	180	3,23	3,23	906	5,16
70	212	9,19	9,19	1574	8,96
60	250	7,91	7,91	803	4,57
50	300	23,86	23,86	1058	6,02
40	425	40,59	40,57	637	3,63
30	600	4,26	4,26	24	0,14

Por simples comparação dos valores apresentados nas 4ª e 6ª colunas da Tabela 6.1, verifica-se existir uma importante discrepância entre os valores obtidos para as frequências relativas de partículas de PP retidas em cada peneiro, consoante a determinação se faça em termos mássicos (Eq. (4.1)) ou em termos de número de partículas (Eq.(4.4)).

A representação gráfica dos resultados apresentada na Figura 6.1 torna essa discrepância ainda mais clara. Esta figura apresenta a distribuição das frequências relativas obtidas experimentalmente em função dos valores, apresentados como abcissas, do diâmetro médio das partículas de PP retidas em cada peneiro calculados através da Eq. (4.3). Como se pode verificar, como as partículas com maior diâmetro têm também maior massa, os resultados mássicos obtidos directamente a partir da pesagem

das partículas retidas nos peneiros tendem a sobrestimar o tamanho das partículas de polímero realmente existentes. Isto é, a curva de distribuição apresenta-se distorcida no sentido das partículas com maior tamanho (para a direita no gráfico representado na Fig. 6.1) o que conduz a uma sobreavaliação do valor médio e da mediana da distribuição de tamanhos das partículas de polímero.

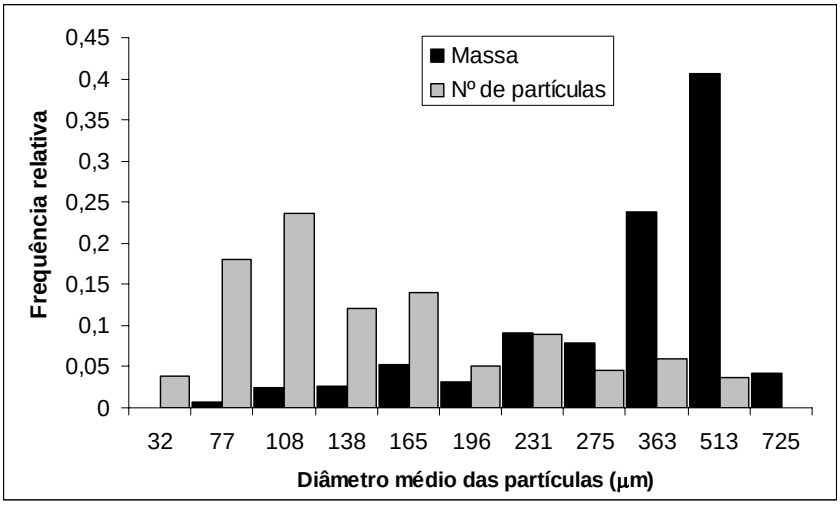


Figura 6.1 Frequências relativas em termos de massa e número de particulas.

A partir das frequências relativas determinadas, calcularam-se as frequências acumuladas também em termos de massa e número de partículas. Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 6.2. Como os resultados anteriores deixavam prever, consoante a análise da distribuição do tamanho das partículas se faz em termos mássicos ou em termos de número, o comportamento das duas curvas de frequência acumulada também mostra ser bastante distinto conduzindo à obtenção de valores da média e mediana muito diferentes nos dois casos.

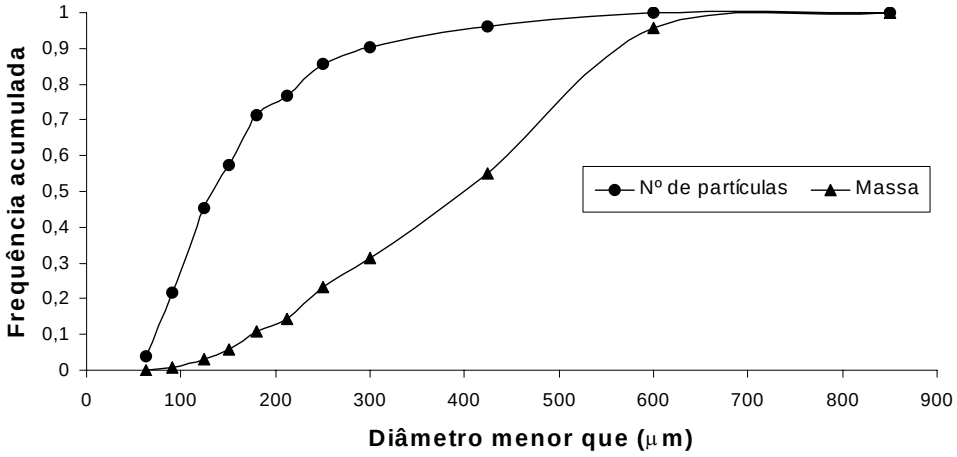


Figura 6.2 Frequências acumuladas em termos de massa e número de particulas.

Como a mediana da distribuição corresponde a uma frequência acumulada de 0,5, podem-se retirar directamente do gráfico anterior os valores das medianas para o diâmetro das partículas. Obtêm-se, assim, aproximadamente 140 e 400 μm como os valores das medianas consoante se considere o

tratamento de dados em termos de número ou de massa de partículas, respectivamente. Como se pode observar e pelas razões anteriormente apontadas, o tratamento dos resultados em termos mássicos conduz à obtenção de valores da mediana quase duas vezes superiores ao seu valor real.

Utilizando o procedimento descrito detalhadamente no capítulo III efectuou-se, seguidamente, uma aproximação dos dados experimentais obtidos nos ensaios com os peneiros pela distribuição de Weibull. Para o efeito, começou por se estabelecer os parâmetros da distribuição para os dados experimentais directamente obtidos em termos mássicos.

A Figura 6.3 apresenta em escala logarítmica a relação entre $\ln\left(\frac{1}{1-S_w}\right)$ e $(d_p - d_0)$, onde S_w e d_p representam a frequência acumulada em termos mássicos e o diâmetro das partículas, respectivamente, e d_0 é um valor próximo do tamanho mínimo das partículas de polímero (ver capítulo III). Atribuindo a d_0 um valor inicial de 32 μm, correspondente ao menor diâmetro médio das partículas de PP, o seu valor final foi determinado por forma a maximizar o coeficiente de correlação linear resultante da aproximação dos resultados experimentais por uma recta usando o método dos mínimos quadrados. Assim, decidiu-se atribuir a d_0 um valor, com dois algarismos significativos, de 59 μm a que correspondeu o coeficiente de correlação linear mais próximo da unidade obtido (r^2 = 0,997) e que permitia inferir uma boa adequação da aproximação linear realizada.

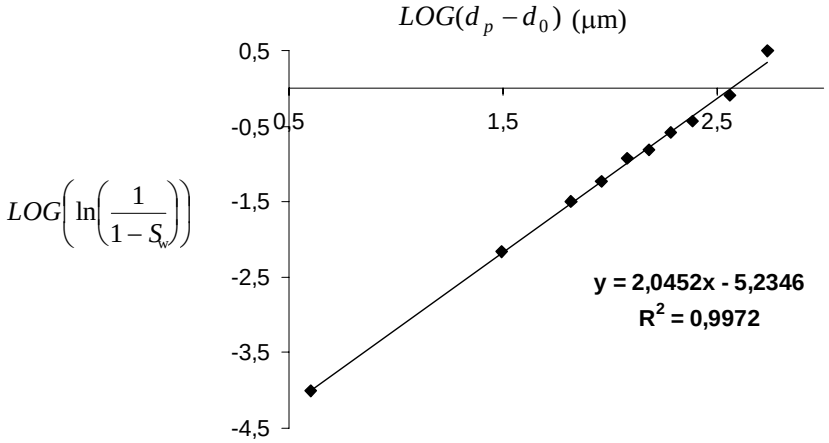


Figura 6.3 Relação linear em escala logarítmica.

Calcularam-se, então, os valores da constante de escala (θ_w) e do parâmetro *b* da distribuição de Weibull conforme se descreve no capítulo III. A Tabela 6.2 sintetiza os valores determinados para os diferentes parâmetros. Na tabela, *A* e *B* representam os coeficientes lineares da recta obtida pelo método dos mínimos quadrados e representada na Fig. 6.3, *Y=AX+B*, que melhor aproximou a relação entre $\ln\left(\frac{1}{1-S_w}\right)$ e $(d_p - d_0)$ em escala logarítmica e r^2 o coeficiente de correlação obtido nessa aproximação.

Tabela 6.2 Parâmetros da distribuição de Weibull em termos de massa de partículas

r^2	A	B	θ_w	b	d_0
-	(μm^{-1})	-	(μm)	-	(μm)
0,997	2,045	-5,235	422	2,045	59

Ficando determinada a função de distribuição S_w, em termos mássicos, para as partículas de PP pela seguinte equação:

$$S_w = 1 - e^{-\left(\frac{d_p - 59}{363}\right)^{2,045}} \quad (6.1)$$

A Figura 6.4 compara, em termos de frequências acumuladas, os resultados obtidos experimentalmente com os da função de Weibull determinada. Como se pode observar a distribuição de Weibull aproxima bem os resultados experimentais.

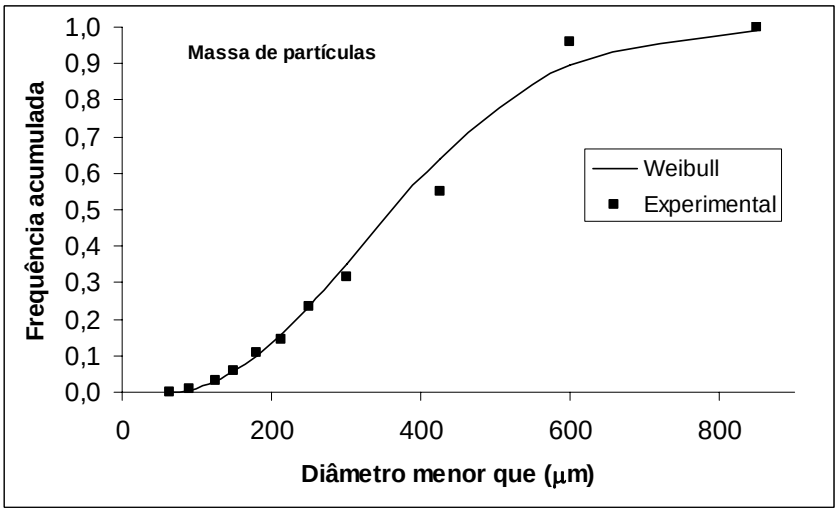


Figura 6.4 Comparação entre os resultados experimentais e calculados obtidos para a frequência acumulada de partículas de PP em termos de massa.

Procedendo de modo semelhante para os dados obtidos em termos de número de partículas, obtiveram-se os parâmetros de Weibull apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3. Parâmetros da distribuição de Weibull em termos de número de partículas

r^2	A	B	θ_w	b	d_0
-	(μm^{-1})	-	(μm)	-	(μm)
0,997	1,116	-2,276	167	1,116	57

Donde resulta uma função de distribuição S_w, em termos de número de partículas, dada por:

$$S_w = 1 - e^{-\left(\frac{d_p - 57}{110}\right)^{1,116}} \qquad (6.2)$$

Como se pode ver na Figura 6.5 as frequências acumuladas obtidas experimentalmente em termos de número de partículas também se aproximam bem da função de Weibull determinada.

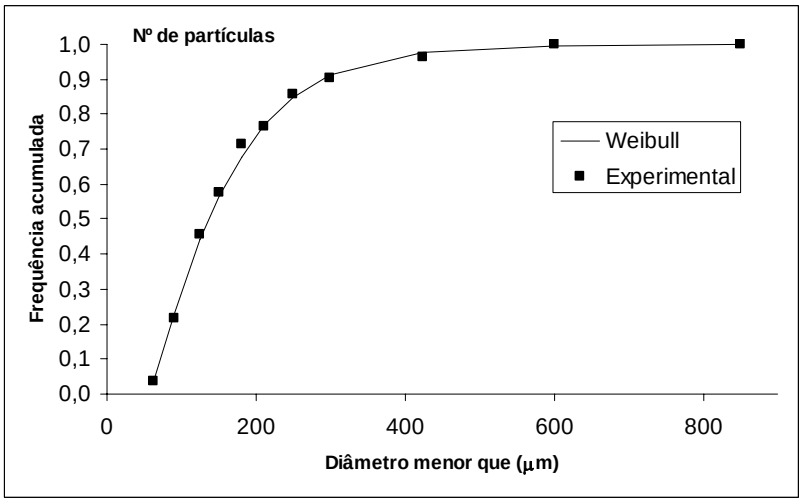


Figura 6.5 Comparação entre os resultados experimentais e calculados obtidos para a frequência acumulada de partículas de PP em termos de número de partículas.

Definidas as duas distribuições de Weibull que melhor aproximavam a distribuição de tamanhos das partículas de PP determinou-se o valor médio, mediano e a variância do seu diâmetro usando as Equações (3.3) a (3.5) definidas no capítulo III. A Tabela 6.4 apresenta os valores destas propriedades para as partículas PP usadas neste trabalho, considerando as distribuições dos tamanhos partículas determinadas, tanto em termos mássicos com em número de partículas.

Tabela 6.4. Médias, medianas e variâncias calculados a partir da distribuição de Weibull

	Média (μm)	**Mediana (**μm)	**Variância** (μm)^2
Massa de partículas	381	362	27155
Nº de partículas	163	136	8991

Como se pode observar, os valores da mediana determinados para as duas distribuições são muito semelhantes aos anteriormente apresentados e obtidos directamente a partir dos dados experimentais.

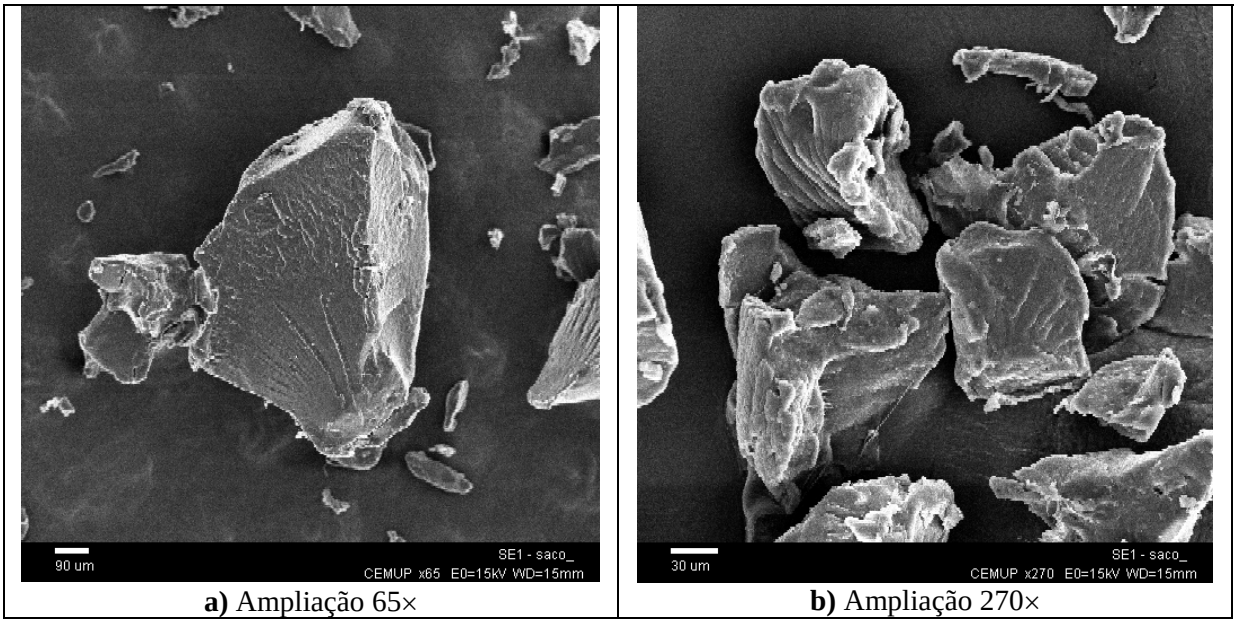
Para modelar a consolidação do PP utilizar-se-á, mais adiante, um valor para o diâmetro médio das partículas de PP de 163 μm, correspondente ao diâmetro médio calculado em termos de número de partículas a partir da distribuição de Weibull. De facto, face ao que acima se expôs, este valor do

diâmetro parece encontrar-se muito mais próximo do valor real do diâmetro médio das partículas de PP existentes durante a consolidação do pré-impregnado do que o determinado a partir dos resultados mássicos directamente obtidos através da pesagem das partículas retidas nos peneiros.

6.1.1.2 Observação do PP no microscópio electrónico de varrimento (SEM)

A observação de amostras de PP em pó revestidas por pulverização e vaporização de ouro no microscópio electrónico de varrimento (JEOL JSM-6301F) nas condições descritas no ponto 4.2.3.1 do capítulo IV, permitiu também avaliar a forma e dimensões características do pó de polímero. Na Fig. 6.6 apresentam-se duas imagens típicas representativas das observações efectuadas com ampliações de 65 e de 270 vezes. Como se observa verificou-se que as partículas do PP em pó apresentavam, de uma maneira geral, forma e tamanho bastante irregular e distinto.

Face à grande irregularidade de formas e tamanhos observados depressa se constatou que se tornaria muito difícil, senão mesmo impossível, efectuar uma caracterização adequada do tamanho das partículas por uma técnica tão morosa como a microscopia, nomeadamente no que diz respeito à determinação do diâmetro médio das partículas a considerar na modelação da consolidação dos pré-impregnados. Foi essa, aliás, uma das principais razões que levou a que se usasse a técnica dos peneiros, referida no parágrafo anterior, para avaliar o diâmetro médio das partículas do PP em pó utilizado no fabrico dos pré-impregnados.



a) Ampliação 65× **b)** Ampliação 270×

Figura 6.6 Partículas do PP em pó observadas ao microscópio electrónico.

6.1.1.3 Determinação da viscosidade do PP

A viscosidade do polipropileno foi determinada segundo o procedimento descrito no parágrafo 4.2.4. do capítulo IV. Foram ensaiadas amostras de PP a quatro temperaturas diferentes: 200, 240, 280 e 320 (ºC). A cada temperatura realizou-se um varrimento em frequência de 0,01 a 31,6 Hz e aplicou-se a lei de Cox-Merz para converter as frequências em valores de taxa de deformação por aplicação da Eq. (4.14). Todos os dados recolhidos do reómetro para as amostras ensaiadas podem encontrar-se no Anexo I.1.

A Fig. 6.7 mostra os valores experimentais médios da viscosidade obtidos às diferentes temperaturas e taxas de deformação de ensaio.

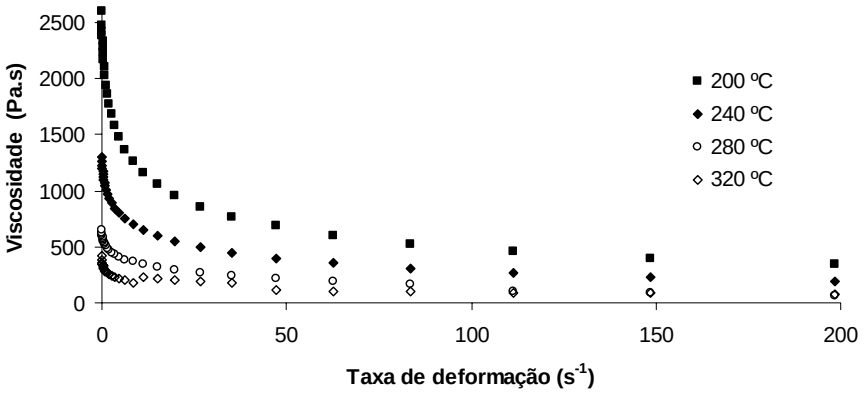


Figura 6.7 Valores da viscosidade média obtida em função da taxa de deformação para as diferentes temperaturas de ensaio.

Como se pode observar, enquanto que para baixos níveis de taxa de deformação se verificou uma diminuição acentuada da viscosidade com o aumento daquela, para valores de taxa de deformação acima dos 25 s^{-1} e até aos 200 s^{-1} a viscosidade diminuiu muito mais ligeiramente apresentando um comportamento quase linear. Verifica-se ainda que, como era de esperar, a viscosidade do PP diminuiu com o aumento da temperatura.

Os mesmos resultados são apresentados na Fig. 6.8 em escala logarítmica. Apesar da irregularidade de alguns resultados é nítida a existência de uma relação quase linear entre viscosidade e taxa de deformação a cada nível de temperatura.

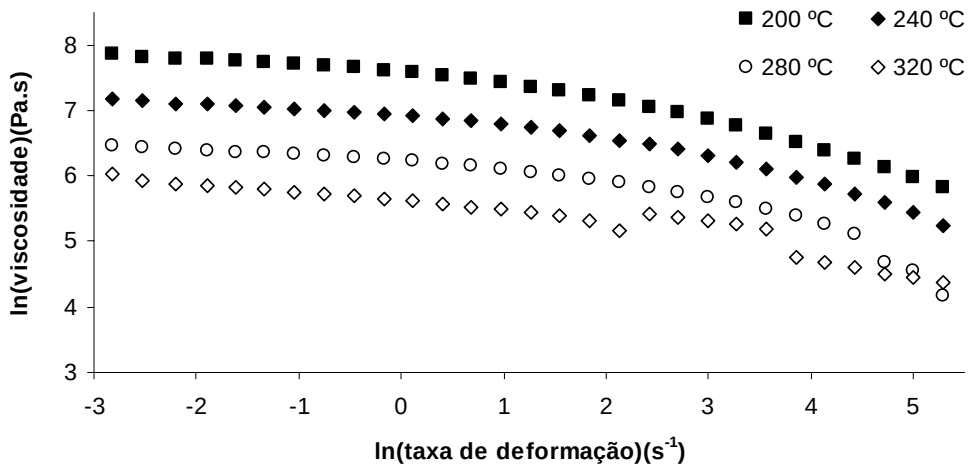


Figura 6.8 Viscosidade média obtida em função da taxa de deformação em escala logarítmica.

Assim, aplicando logaritmos neperianos a ambos os lados da lei de potência que traduz a dependência da viscosidade com a taxa de deformação expressa pela Eq. (4.17) obtém-se a seguinte equação linear:

$$\ln(\eta) = \ln(m) + (n-1)\ln(\dot{\gamma}) \tag{6.3}$$

Que, substituindo ln(*m*) por *A* e *n*-1 por *B*, pode tomar a seguinte forma:

$$\ln(\eta) = A + B\ln(\dot{\gamma}) \tag{6.4}$$

Para determinar os valores de *A* e de *B* que melhor se ajustavam aos dados experimentais obtidos, aproximaram-se as curvas apresentadas na Fig. 6.8 por rectas utilizando o método dos mínimos quadrados. A Tabela 6.5 apresenta os resultados finais obtidos.

Tabela 6.5. Parâmetros de relação linear entre a viscosidade e a taxa de deformação

Temperatura	**Parâmetros determinados experimentalmente**				
	A	***B***	**Coeficiente de correlação (r^2)**	***m***	***n***
ºC	-	-	-	Pa·s^n	-
220	7,47	-0,24	0,92	1755	0,76
240	6,82	-0,22	0,90	916	0,78
280	6,14	-0,22	0,82	464	0,78
320	5,60	-0,18	0,89	270	0,82

Como se pode observar, tendo-se obtido coeficientes de correlação bastante próximos da unidade pôde-se concluir que a relações lineares determinadas aproximavam bem os dados experimentais e estabelecer a dependência da viscosidade com a taxa de deformação para cada temperatura.

Considerando que a expressão de dependência da consistência, *m*, com a temperatura, T, segundo a lei expressa pela Eq. (4.18) apresentada no Capítulo IV, se pode escrever pela seguinte relação linear entre o logaritmo de *m* e o inverso da temperatura absoluta, *T*:

$$\ln(m) = \ln(m_0) + \frac{E}{RT} \tag{6.3}$$

Utilizou-se novamente o método dos mínimos quadrados para determinar m_0 e E/R, a partir dos valores de *m* e da temperatura absoluta definidos anteriormente na Tabela 6.5. Por este método, obtiveram-se valores de 4409 ºK e 0,16 Pa·s^n para E/R e m_0, respectivamente.

Como, por outro lado, como se pode ver na Tabela 6.5, o expoente da lei de potência (Eq. (4.17) de dependência da viscosidade com a taxa de deformação, *n*, se revelou como pouco sensível à temperatura (variação entre 0,76 e 0,82), tomou-se o seu valor médio de 0,79 para definição da seguinte expressão final de variação da viscosidade do PP com a taxa de deformação e temperatura:

$$\eta = 0{,}16 e^{\left(\frac{4409}{T}\right)} \dot{\gamma}^{-0{,}21} \tag{6.4}$$

6.1.1.4 Determinação das propriedades mecânicas do PP

Seguindo as recomendações da Norma ISO 3268 e de acordo com o procedimento definido no parágrafo 4.2.5.1. do Cap. IV, séries de provetes de PP em pó ICORENE 9184B P fabricados por compressão a quente foram ensaiadas em tracção para determinação as suas propriedades mecânicas relevantes. Verificou-se que todas as curvas força-deslocamento obtidas experimentalmente e apresentadas no Anexo I.1 tinham um comportamento muito semelhante.

Ampliando a região inicial das curvas força-deslocamento obtidas pôde-se sempre constatar ligeiras não-linearidades e a sua não passagem pela origem do referencial, condição necessário do ponto de vista físico. A Figura 6.9 exemplifica estes fenómenos para as curvas força-deslocamento obtidas a partir dos ensaios realizados em dois provetes distintos (referenciados como PP_5 e PP_6).

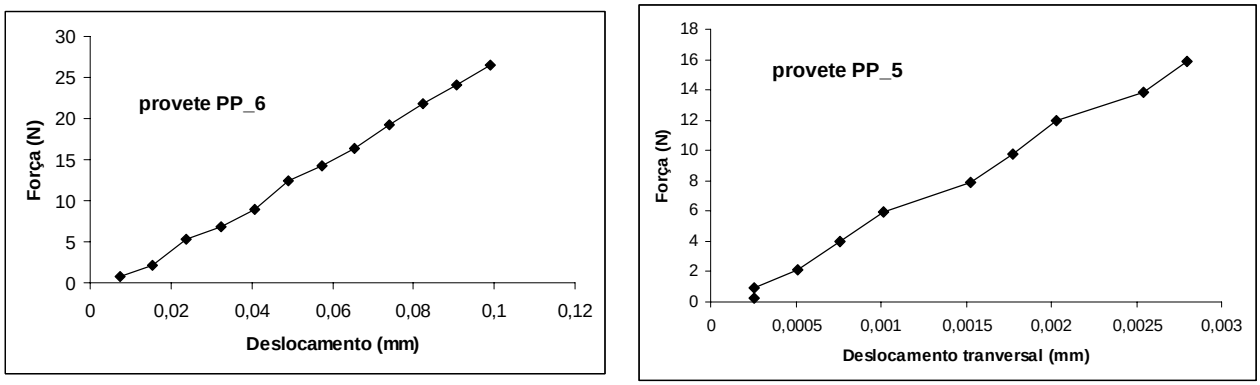


Figura 6.9 Região inicial das curvas força-deslocamento (longitudinal do provete PP_6 e transversal do provete PP_5).

Para que estes fenómenos não afectassem a determinação dos valores do módulo de Young nem da deformação procedeu-se às correcções dos resultados de acordo com o procedimento referido no parágrafo 4.2.5.1.3 do capítulo IV. Como a determinação do módulo de Young era afectada pelas irregularidades iniciais na linearidade das curvas esta zona do gráfico não foi considerada para cálculo do declive das curvas tensão/deformação obtidas. Para os diferentes ensaios efectuados neste trabalho utilizou-se para calcular o módulo de elasticidade inicial do PP, como se mencionou no parágrafo 4.2.5.1.3, o declive que as curvas tensão/deformação apresentaram no intervalo compreendido entre as deformações de 0,1% e 0,3% por se ter verificado existir uma dependência quase perfeitamente linear entre a tensão e a deformação nesse intervalo. Nesse intervalo, utilizou-se o método dos mínimos quadrados para aproximar os pontos da curva tensão/deformação obtida experimentalmente por uma recta tendo-se considerado o módulo inicial do PP igual ao declive da recta assim determinada. Face à relação quase perfeitamente linear entre tensão e deformação obtida nesta zona das curvas experimentais obtiveram-se coeficiente de correlação muito próximos da unidade em todos os ensaios.

Para calcular correctamente a deformação efectiva dos provetes corrigiram-se, por outro lado e de acordo com a Eq. (4.24) apresentada no parágrafo 4.2.5.1.3 do capítulo IV, as curvas para que elas passassem pela origem do referencial.

Deve-se, no entanto, ressalvar que sendo a não passagem das curvas experimentais pela origem do referencial apenas causada por uma incorrecta leitura dos deslocamentos, normalmente gerada pelo escorregamento do provete nas amarras da máquina de ensaios, o valor da força medido pela célula de carga e registado pela máquina de ensaios mecânicos não é afectado por este fenómeno. Assim sendo, os valores da força directamente registados pela máquina de ensaios INSTRON 4208 foram usados sem qualquer correcção para cálculo das tensões e da resistência mecânica dos provetes.

Na Figura 6.10 mostra-se a correcção efectuada na curva obtida a partir do provete com referência PP_5 para que ela passasse pela origem.

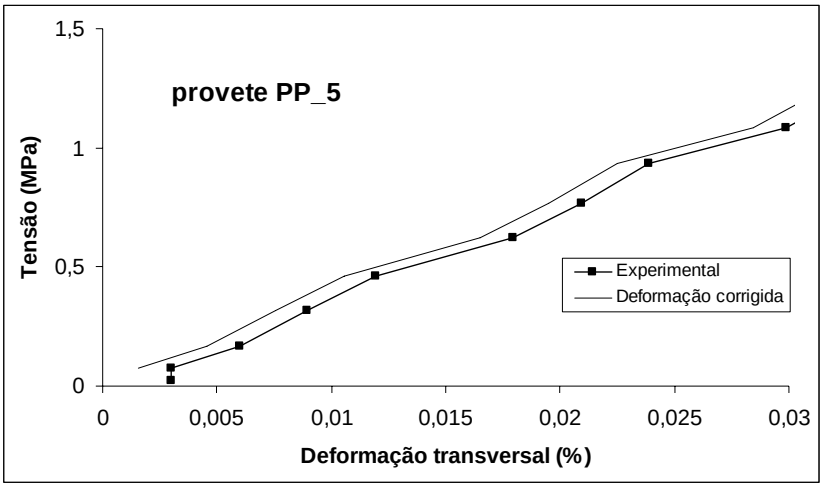


Figura 6.10 Região inicial das curvas força-deslocamento transversal experimental e corrigida do provete referência PP_5.

Como se pode observar, neste caso verifica-se uma pequeníssima diferença entre a curva corrigida e a determinada experimentalmente que corresponde a uma diferença de deslocamento transversal de apenas -0,0014.

Numa primeira série de 5 provetes, os ensaios foram conduzidos até à rotura com o objectivo de apenas determinar a resistência mecânica do PP. Nestes ensaios, não se utilizaram extensómetros de forma a evitar que eles se danificassem durante a rotura dos provetes. A deformação correspondente à tensão limite elástico foi por isso obtida, utilizando o critério de não-linearidade da curva definido no parágrafo 4.2.5.1.3, a partir dos dados de deslocamento das amarras registados pela máquina de ensaios e tomando como comprimento de referência a distância de 110 mm a que as amarras se encontravam no início do ensaio. O valor da tensão de rotura obteve-se dividindo a força máxima registada na máquina de ensaio pela secção inicial do provete. Os cálculos efectuados conduziram à obtenção dos resultados finais que se apresentam na Tabela 6.6.

Como se pode ver, obteve-se um valor experimental da tensão de rotura média de 19 MPa bastante inferior ao de 30 MPa que é apresentado pelo fornecedor do PP (ver Tabela 4.1 apresentada no Cap. IV). Embora se desconheça as condições de ensaio em que baseou o seu resultado e se admita que a existência de alguns vazios nos provetes ensaiados, eventualmente gerados por fraca libertação de gases durante o seu fabrico por compressão a quente, possa ter contribuído para uma ligeira redução da sua resistência, os resultados parecem levar a concluir que o valor da tensão de rotura do PP apresentado pelo fornecedor se encontra sobrestimado. De facto, também não parece possível atribuir a diminuição da resistência do PP a uma eventual degradação do material durante o processamento por compressão a quente porque se utilizou uma temperatura de transformação relativamente baixa (185 ºC).

Tabela 6.6. Resultados dos ensaio de tracção do polipropileno sem extensómetro

Propriedade	**Unidade**	**Referência dos provetes**					**Média**	**Desvio Padrão**
		PP_6	**PP_7**	**PP_8**	**PP_9**	**PP_10**		
Tensão de rotura (σ_{rot})	**MPa**	19,2	17,8	19,8	19,0	19,4	19,0	0,75
Tensão lim. elasticidade (σ_l)	**MPa**	5,6	6,0	8,1	6,5	6,4	6,5	0,95
Def. p/ tensão lim. elast.(ε_l)	**%**	0,32	0,36	0,49	0,38	0,37	0,38	0,06

Ensaiou-se uma segunda série de cinco provetes com a utilização de um extensómetro bi-axial para que se garantisse uma determinação mais precisa do módulo inicial e do coeficiente de Poisson do PP. Os valores do módulo de Young e do coeficiente de Poisson foram, neste caso, determinados de acordo com o procedimento descrito no parágrafo 4.2.5.1 do capítulo IV. Na Tabela 6.7 apresentam-se resumidamente os resultados finais obtidos.

Tabela 6.7. Resultados dos ensaio de tracção do polipropileno utilizando extensómetro

Propriedade	Unidade	Referência dos provetes					Média	Desvio Padrão
		PP_1	PP_2	PP_3	PP_4	PP_5		
Módulo de Young (**E**)	**GPa**	1,12	1,00	1,00	0,930	0,839	0,978	0,10
Módulo de Young a 1% ($\mathbf{E_{1\%}}$)	**GPa**	1,07	0,940	0,943	0,895	0,802	0,940	0,098
Coeficiente de Poisson ($\boldsymbol{\nu}$)	**-**	0,20	0,23	0,20	0,22	0,22	0,21	0,01

Como se pode ver, obteve-se um valor médio de aproximadamente 1 GPa para módulo de elasticidade inicial do PP que também é ligeiramente inferior ao anunciado pelo fabricante (1,3 GPa). Neste caso, admite-se que o valor apresentado pelo fornecedor se baseie em ensaios realizados em provetes produzidos em condições óptimas de processamento. Se não se utilizassem extensómetros para medir a deformação do provete e se tivessem apenas utilizado os resultados registados pela máquina de ensaios, o módulo de Young seria estimado em cerca de 1,7 GPa.

A Tabela 6.8 resume, precisamente, os valores que se obteriam a partir dos mesmos resultados experimentais se não se empregassem extensómetros e se o cálculo das deformações se baseasse no deslocamento entre amarras registado pela máquina de ensaios considerando um comprimento de referência igual à distância de 110 mm inicialmente usada entre as amarras. Como se pode observar, obter-se-iam valores de módulo de elasticidade superiores aos anteriormente apresentados.

Tabela 6.8. Módulos de Young calculados a partir dos ensaios sem extensómetro

Propriedade	Unidade	Referência dos provetes					Média	Desvio Padrão
		PP_6	PP_7	PP_8	PP_9	PP_10		
Módulo de Young (**E**)	**GPa**	1,79	1,68	1,70	1,75	1,74	1,73	0,04
Módulo de Young a 1% ($\mathbf{E_{1\%}}$)	**GPa**	1,46	1,38	1,45	1,46	1,46	1,44	0.03

No entanto, como a utilização do extensómetro permite diminuir acentuadamente o erro na medida dos deslocamentos nos provetes necessários no cálculo das correspondentes deformações, o valor do módulo de Young determinado com utilização de extensómetro foi considerado como o mais válido e realista neste trabalho.

A utilização do extensómetro bi-axial permitiu, ainda, determinar o coeficiente de Poisson do PP. A determinação desta propriedade do material, não facultada pelo fabricante, tornou-se vantajosa na previsão do comportamento mecânico das peças em compósito que se efectua, mais adiante, no parágrafo 6.3.4.3.

Finalmente, deve-se realçar o facto de as propriedades anteriormente apresentadas terem sido determinadas com desvios padrão suficientemente baixos para que se possa considerar o número de provetes ensaiados como suficientemente representativo e os valores obtidos como válidos.

6.1.1.5 Determinação das propriedades térmicas do PP

6.1.1.5.1 Ensaios no calorímetro diferencial de varrimento (DSC)

Um calorímetro Perkin Elmer, modelo DSC 7, foi utilizado na determinação da temperatura de fusão do PP usado neste trabalho de acordo com o procedimento descrito no parágrafo 4.2.6.1 do capítulo IV. Os resultados obtidos no ensaio são apresentados no Anexo I.1 ao presente documento.

Durante o ensaio no DSC foi imposta uma subida de temperatura de 10 ºC/min. Os resultados obtidos permitiram claramente observar uma temperatura de fusão de aproximadamente 166 ºC e determinar um calor latente de fusão de 74,595 J/g. Este valor da temperatura de fusão encontra-se de acordo com o que se poderia esperar para um polipropileno semicristalino [79].

Por esse facto, neste trabalho utilizaram-se sempre temperaturas superiores a 166ºC no processamento do PP para garantir a sua completa fusão. Deve-se ainda referir, que o fornecedor de PP aconselha a utilização de temperaturas entre os 280 ºC e os 290 ºC no processamento do polipropileno.

Para avaliar o tempo de degradação do PP foram ainda realizados, em conformidade com a norma ASTM D 3895, dois outros ensaios no DSC a dois níveis diferentes de temperatura: 200 ºC e 210 ºC. Após aquecimento a amostra colocada no DSC até ao nível de temperatura desejado, esta foi mantida constante durante restante tempo de ensaio. Três minutos após início do ensaio, encontrando-se a temperatura homogeneizada, colocou-se a amostra debaixo de um fluxo de oxigénio e disparou-se o cronómetro para medir o tempo decorrido. Decorrido algum tempo, a degradação do polímero pôde ser claramente reconhecida pelo aparecimento de uma reacção exotérmica no gráfico temperatura/fluxo de calor.

Enquanto que a 200 ºC se verificou que a degradação do PP se dava em aproximadamente 16 minutos, a 210 ºC detectou-se a ocorrência de degradação muito mais rápida no polímero, cerca de 2 minutos.

Este resultado permitiu concluir que muito facilmente o PP estaria sujeito a degradação quando, no seu processamento, se usassem temperaturas dentro da gama aconselhada pelo fabricante e tempos de estágio longos. Por essa razão, nas experiências de consolidação realizadas neste trabalho com tempos de estágio superiores a 3 min usaram-se sempre temperaturas inferiores a 200 ºC a fim de evitar a eventual degradação do polímero.

6.1.1.5.2. Ensaios na balança termogravimétrica (TGA)

A degradação do PP também foi estudada através de um ensaio realizado numa balança termogravimétrica Perkin Elmer, modelo TGA 7, nas condições definidas parágrafo 4.2.6.2 do

capítulo IV. Os resultados obtidos neste ensaio podem encontrar-se sob a forma de gráfico no Anexo I.1 a este documento.

A ampliação da zona em que se verificou uma perda abrupta de massa é apresentada na Figura 6.11, onde o valor de 100 % indica ainda não ter ocorrido perda de massa na amostra. De acordo com o procedimento descrito no parágrafo 4.2.6.2 do capítulo IV, determinou-se uma temperatura de degradação do PP de 285 ºC através da intersecção da recta horizontal, correspondente a uma perda de massa nula, com a que resulta da aproximação linear aos pontos onde se verifica uma efectiva perda de massa no material.

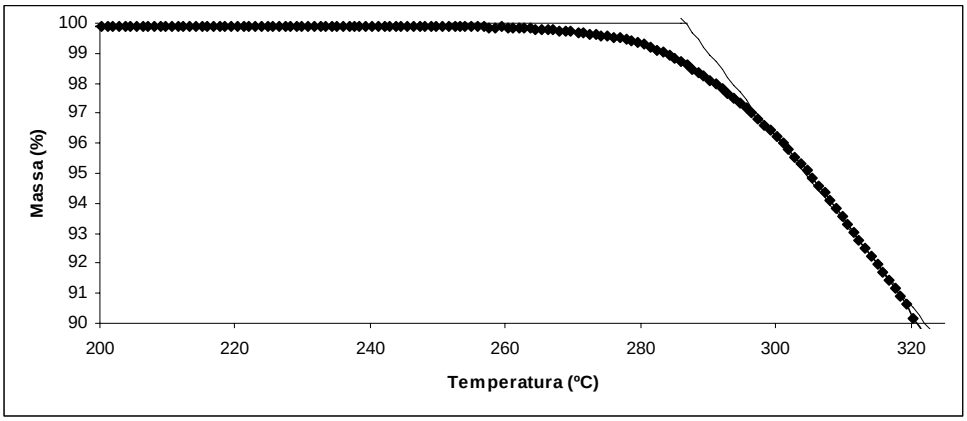


Figura 6.11 Gráfico do ensaio da balança termogravimétrica.

Comparativamente com os resultados obtidos no DSC verifica-se, como era de esperar, que este ensaio conduz à obtenção de valor de temperatura de degradação bastante superiores dado a perda de massa se traduzir numa efectiva calcinação da amostra.

De acordo com este resultado a temperatura máxima de processamento do material só poderá ultrapassar os 285 ºC por períodos muitíssimo curtos sob pena de ocorrer calcinação do PP. Relembra-se, no entanto, que o fornecedor indica o valor de 290 ºC como temperatura máxima de transformação do PP.

6.2 Fabrico e caracterização dos pré-impregnados FV/PP

Os pré-impregnados de polipropileno reforçado com fibras de vidro (FV/PP) estudados neste trabalho foram produzidos em contínuo no equipamento protótipo expressamente desenvolvido para esse efeito já descrito com maior detalhe no parágrafo 5.1 do capítulo V. Produziram-se, em diversas alturas, dois tipos de pré-impregnados: os *towpregs* e os PCTs. Como se referiu no Capítulo II, o *towpreg* é um pré-impregnado flexível parcialmente impregnado constituído por uma mecha de fibras contínuas com gotas de polímero em pó depositadas. O PCT (Pre-Coated Tape) é um pré-impregnado semi-rígido em

fita quase completamente impregnado que pode ser fabricado a partir da passagem do *towpreg* por uma fieira aquecida.

6.2.1 Fabrico dos pré-impregnados no equipamento desenvolvido

Os pré-impregnados FV/PP foram fabricados em contínuo na linha de produção descrita em detalhe no parágrafo 5.1 do Capítulo V e em diversas publicações científicas [272-282]. Um protótipo dessa linha de produção em contínuo, já patenteado nacional e internacionalmente [7, 8], foi expressamente concebido e construído para fabricar os pré-impregnados usados neste trabalho. Para operar o protótipo da linha de produção seguiu-se rigorosamente o procedimento apresentado no Anexo V.

Durante o estudo realizado foram sendo necessariamente usadas diferentes condições de processamento no fabrico dos pré-impregnados FV/PP. No entanto, os parâmetros de processamento típicos mais utilizados para produzir os *towpregs* encontram-se resumidamente apresentados na Tabela 6.9.

Tabela 6.9. Parâmetros típicos utilizados no fabrico dos pré-impregnados

Parâmetro	Unidades	Valor
Velocidade linear das fibras	m/min	0,8-1,1
Fluxo de polímero	g/min	11,8
Velocidade do ventilador	r.p.m.	825
Temperatura do forno	ºC	240
Temperatura na câmara de deposição	ºC	60
Pressão média de ar no espalhador	kPa	500

Utilizando as condições de processamento da Tabela 6.9 foi possível produzir continuadamente *towpregs* mantendo praticamente constante o teor dos seus componentes (fibra de vidro e PP).

Para fabricar o PCT, mantendo-se constantes os parâmetros definidos na tabela 6.9, fez-se passar o *towpreg* por uma fieira mantida à temperatura de 260 ºC foi montada na linha de produção imediatamente antes da unidade de enrolamento final dos pré-impregnados. Para informação mais pormenorizada sobre a construção e funcionamento esta fieira deve-se consultar o parágrafo 5.1.6 do Capítulo V.

6.2.2 Determinação dos teores de fibra e polímero nos pré-impregnados

Para determinação do teor mássico de fibra de vidro nos pré-impregnados produzidos, amostras de *towpreg* e PCT produzidas nas condições definidas no parágrafo anterior foram submetidas a ensaios de acordo com o procedimento descrito no parágrafo 4.3.1 do Capítulo IV. Estes ensaios foram, aliás, efectuados com bastante regularidade durante todo o trabalho no intuito de detectar eventuais irregularidades na distribuição do polímero sobre fibras dos pré-impregnados e estabelecer as condições de processamento da linha de produção referidas no parágrafo anterior.

Como logo a partir dos primeiros ensaios realizados se constatou que o teor relativo dos componentes nos pré-impregnados fabricos era consideravelmente afectado pela humidade relativa ambiental, optou-se apresentar e discutir aqui apenas os resultados de ensaios em amostras de *towpreg* produzidas em duas condições de humidade relativa: 70% e 85%.

Todos os resultados obtidos dos ensaios de realizados sobre os *towpregs* fabricados nas condições de processamento definidas no parágrafo anterior e nas condições de humidade relativa definidas no parágrafo anterior encontram-se coligidos no Anexo II.

Após conveniente tratamento dos dados, obtiveram-se os resultados finais que se apresentam na Tabela 6.10.

Tabela 6.10. Teor de fibras no *towpreg*

Propriedade	Unidade	Humidade relativa = 70%				Humidade relativa = 85%			
		Média	D. P.	Máximo	Mínimo	Média	D. P.	Máximo	Mínimo
Peso	g	10,8	0,41	11,7	10,3	11,6	0,34	12,0	10,8
Peso linear	g/m	2,9	0,10	3,12	2,75	3,1	0,09	3,20	2,88
Teor mássico de fibras	%	83,4	3,1	87	77	77,7	2,2	83	75
Teor volúmico de fibras	%	64,0	5,0	71	54	54,9	3,5	64	51

A partir dos resultados da tabela anterior pôde constatar-se que, independentemente dos outros parâmetros de processamento, a humidade relativa tinha uma importante influência na taxa de deposição do polímero sobre as fibras. Como a 85% de humidade relativa a taxa de deposição de polímero é maior que a 75%, também se obtiveram maiores teores finais de polímero nos *towpregs* produzidos. Para além disso e apesar dos baixos valores de desvio padrão determinados indicarem ter havido uma distribuição bastante uniforme do polímero sobre as fibras, os resultados obtidos com humidade relativa de 85% também indiciam a existência de maior uniformidade neste caso.

Mais adiante, no parágrafo 6.2.4, voltar-se-á a discutir com maior detalhe a importante influência da humidade na taxa de deposição do polímero sobre as fibras do *towpreg*.

Seguiu-se procedimento idêntico para determinar os teores de fibra e matriz em amostras de PCT produzidas com uma muito baixa velocidade linear das fibras (0,1 m/min) e em condições humidade relativa de aproximadamente 85%. Após tratamento dos dados compilados no Anexo II, obtiveram-se os resultados finais que se mostram na Tabela 6.11.

Tabela 6.11. Teor de fibras no PCT

Propriedade	Unidade	Média	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo
Peso	g	8,0	0,86	9,94	5,95
Peso linear	g/m	4,0	0,43	4,97	2,98
Teor mássico de fibras	%	60,9	6,66	80,5	48,3
Teor volúmico de fibras	%	34,8	6,81	58,0	24,0

Como era de esperar neste caso, a diminuição de velocidade de puxo originou que se obtivesse uma fracção mássica de fibras substancialmente inferior à encontrada anteriormente para os *towpregs* dado estes terem sido produzidos a uma velocidade dez vezes superior. Apesar de se terem também obtido desvios-padrões superiores aos dos ensaios com *towpregs*, esses valores podem ainda se considerados suficientemente baixos para que se conclua que a distribuição do polímero é bastante uniforme.

Ensaios semelhantes realizados sobre amostras de PCT produzidas com velocidades lineares idênticas às utilizadas na produção dos *towpregs* conduziram à obtenção de teores dos componentes também muito semelhantes para os dois casos.

6.2.3 Observação dos pré-impregnados no microscópio electrónico de varrimento (SEM)

Tal como aconteceu para as partículas de PP em pó, tanto os *towpregs* como os PCTs foram observados no microscópio electrónico de varrimento (SEM) JEOL JSM-6301F, sobretudo para verificação visual da interface fibra/polímero.

Na Figura 6.12 mostra-se a fotografia de uma amostra típica de *towpreg* obtida no microscópio electrónico.

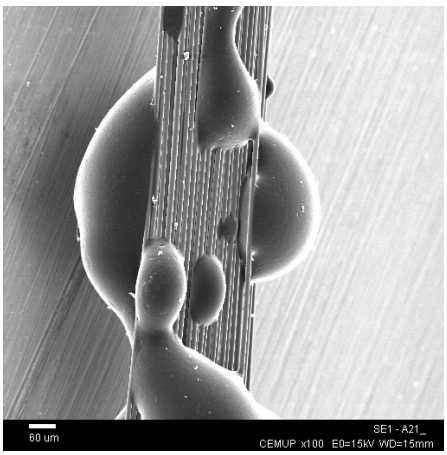


Figura 6.12 – Amostra de *towpreg* observada no microscópio electrónico de varrimento(×100).

Como se pode constatar, as observações mostraram que o polímero ‘molhava’ bem as fibras de vidro sendo o valor do ângulo de contacto relativamente baixo. Através das observações efectuadas constatou-se que a superfície de contacto fibra/polímero tinha, aliás, um aspecto em tudo semelhante às observadas noutros estudos já publicados [240] onde se chegou às mesmas conclusões. As partículas de polímero que apresentavam inicialmente uma geometria bastante irregular (ver parágrafo 6.1.1.2) parecem ter adquirido uma forma tendencialmente mais esférica após passagem através doo forno da linha de produção de pré-impregnados em virtude da diminuição da sua tensão superficial causada pelo aumento da temperatura.

A Figura 6.13 mostra, por outro lado, uma fotografia de uma amostra típica de PCT observadas no microscópio electrónico, sendo a figura seguinte uma figura tipo.

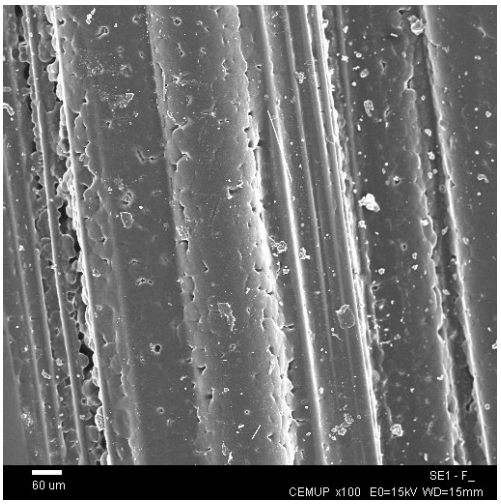


Figura 6.13 – Amostra de PCT observada no a microscópio electrónico de varrimento (×100).

Neste caso, verifica-se que o polímero cobre quase totalmente as fibras de vidro o que evidencia um estado bastante mais adiantado de consolidação, muito embora se possam ainda reconhecer ainda bastantes vazios originados por uma consolidação incompleta.

6.2.4 Optimização do fabrico de pré-impregnados

A optimização do processo de fabrico dos pré-impregnados fabricados na linha de produção desenvolvida passa por dois importantes aspectos: aumento de produtividade no fabrico de pré-impregnados e melhoria das propriedades dos compósitos transformados a partir dos pré-impregnados. Neste subcapítulo estuda-se a influência das principais variáveis usadas no processamento dos pré-impregnados naqueles dois factores.

Primeiramente, estuda-se a influência das variáveis de processamento na produtividade do fabrico dos pré-impregnados. Trata-se de verificar em que valores se devem ajustar os diversos parâmetros de processamento da linha de produção para que se fabriquem com a maior velocidade possível pré-impregnados que apresentem os requisitos desejados. Como a velocidade de fabrico dos *towpregs* determina também a velocidade de produção dos PCTs o estudo incidiu, neste caso, apenas sobre o fabrico de *towpregs*.

Seguidamente, estuda-se a influência que as diferentes variáveis de processamento dos pré-impregnados têm nas propriedades mecânicas de compósitos fabricados a partir deles. Como os pré-impregnados serão necessariamente usados na transformação de peças em material compósito, trata-se aqui de verificar quais os valores em que se devem ajustar os diversos parâmetros de processamento na linha de produção de pré-impregandos para que se maximizem as propriedades mecânicas nas peças transformadas a partir deles. Como as condições iniciais de impregnação podiam

influenciar a consolidação dos compósitos finais utilizaram-se tanto *towpregs* como PCTs nesta última análise. Estes dois tipos de pré-impregnados foram fabricados em diferentes condições de processamento e transformados por compressão a quente em compósitos posteriormente sujeitos a ensaios de flexão. As propriedades mecânicas dos compósitos obtidas em flexão foram finalmente relacionadas com os valores das variáveis de processamento dos pré-impregnados

6.2.4.1 Aumento da produtividade do processo de fabrico

O teor em polímero (ou em fibra) é um requisito sempre predefinido antes de início da produção de um pré-impregnado e que deverá ser mantido rigorosamente controlado durante todo o tempo de fabrico. Dele dependem não só as propriedades mecânicas mas, também, todo o comportamento das peças em compósito que se pretendam vir a fabricar partir do pré-impregnado (por exemplo, resistência química, à humidade e aos UV, isolamento térmico e acústico, dilatação térmica, etc.) e ainda as condições de processamento do próprio pré-impregnado e do compósito final. De facto, no intervalo de percentagens de reforço e matriz normalmente usadas, quanto maior for o teor em polímero menores serão as propriedades mecânicas e o tempo de consolidação da peça final em compósito bem como a velocidade de produção do pré-impregnado.

O teor de polímero no pré-impregnado é, por sua vez, essencialmente determinado pela velocidade linear das fibras utilizada na linha de produção se as outras condições de processamento se mantiverem constantes em valores que permitam garantir a deposição regular do polímero em pó. Quanto maior for a velocidade de processamento menor será o teor final de polímero no pré-impregnado. Assim, para calibrar inicialmente o equipamento é indispensável estabelecer o valor da velocidade linear a ser usada para que o teor de polímero desejado no pré-impregnado seja atingido.

Por outro lado, o aumento de eficiência/rentabilidade do processo depende de se conseguir ajustar qualquer uma das outras variáveis de processamento num valor que permita maximizar uma deposição regular o polímero em pó sobre as fibras. De facto, quanto mais eficaz for a deposição do polímero sobre as fibras a maior velocidade se poderá processar o pré-impregnado com o teor de polímero pretendido sendo, por este facto, também maior a produtividade do processo.

Neste trabalho começou-se por realizar ensaios que permitissem estudar a relação entre a velocidade de produção e o teor mássico de polímero obtido no pré-impregnado final no sentido de estabelecer das condições iniciais de calibração do equipamento. Seguidamente, fez-se variar cada uma das outras variáveis de processamento de forma independente de forma a conhecer a sua influência na fracção mássica de polímero no *towpreg* final e a conseguir optimizar o processo através da sua maximização. Estes últimos ensaios foram realizados variando independentemente os seguintes parâmetros: temperatura no interior da câmara de deposição, humidade relativa do ar ambiente e diâmetro médio das partículas do polímero.

Em cada ensaio, conduzido de acordo com o procedimento descrito no parágrafo 4.3.1 do capítulo IV, utilizaram-se cerca de 100 m de *towpreg* permitindo determinar os valores finais do teor mássico de polímero que se encontram compilados no Anexo II.

Após tratamento dos resultados, obtiveram-se os valores médios que se apresentam graficamente nas figuras que se apresentam a seguir. As curvas que também se apresentam nas figuras representam a melhor aproximação teórica dos resultados experimentais obtida com recurso ao método dos mínimos quadrados.

6.2.4.1.1 Influência da velocidade linear das fibras

A Figura 6.14 mostra a relação entre a velocidade linear das fibras e a fracção mássica de polímero no *towpreg* obtida a partir de ensaios realizados com velocidades lineares da fibra na linha de produção de 0,7, 0,8, 0,9 e 1,1 m/min e mantendo constantes, nos valores referidos na Tabela 6.9, as outras variáveis de processamento. Como era esperado, verificou-se uma diminuição suave e praticamente linear do teor final de polímero no *towpreg* com o aumento da velocidade de fabrico que permite supor uma fácil calibração inicial do equipamento para a partir do declive da recta teoricamente determinada e demonstra ter havido uma boa regularidade na deposição do polímero. Assim, a velocidade linear a estabelecer na linha de produção pode ser determinada a partir do teor final de polímero que se pretende no *towpreg* a partir da seguinte equação:

$$V_{tow} = 23{,}9 - 2{,}66\ w_p \qquad (6.7)$$

onde,
V_{tow} é a velocidade linear das fibras na linha de produção de *towpregs* e,
w_p é o teor mássico final de polímero no *towpreg*.

Donde poderá ainda estimar-se em 23,9% o teor (mássico) final máximo de polímero com que os *towpregs* podem ser produzidos na linha desenvolvida.

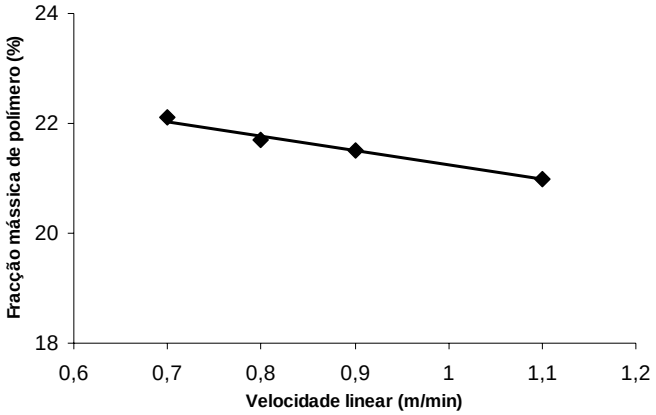


Figura 6.14 – Relação entre velocidade linear e fracção mássica de polímero no *towpreg*.

Dentro do intervalo de velocidade estudado (de 0,7 a 1,1 m/min) verifica-se, ainda, não haver uma variação significativa no teor final de polímero nos *towpregs*. Este resultado parece ser consequência de um factor importante que deve ser tomado em conta durante o funcionamento da linha que é o facto da velocidade linear das fibras aumentar à medida que o diâmetro da bobina de chegada também aumenta por sobreposição de camadas de *towpreg* já produzido.

No entanto, um aumento mais significativo da velocidade de fabrico conduzirá, certamente, também a uma mais importante diminuição da quantidade de polímero nas fibras porque estas últimas se mantêm menos tempo dentro da câmara de deposição. Assim, e de acordo com a equação anterior, para uma velocidade linear das fibras de 5 m/min teremos apenas cerca de 10,6 % de polímero em massa..

6.2.4.1.2 Influência da temperatura na câmara de deposição

Em seguida, fez-se variar a temperatura no interior da câmara de deposição mantendo a humidade relativa do ar muito reduzida (dia seco) e a velocidade linear de produção em 1 m/min. Esta velocidade foi mantida, também, constante nos outros ensaios. A Figura 6.15 apresenta os resultados que se obtiveram às temperaturas de 22, 30, 40, 50 e 60 (ºC).

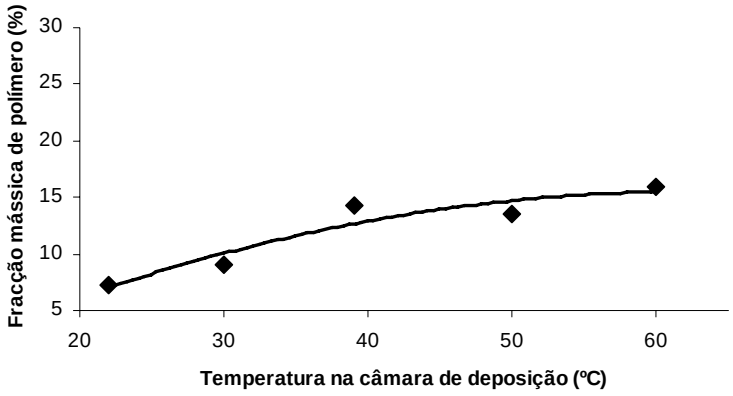


Figura 6.15 – Variação do o teor mássico final de polímero com a temperatura na câmara de deposição.

Como se pode observar, a quantidade de polímero nas fibras aumentou significativamente com o aumento da temperatura dentro da câmara de deposição, pelo que em condições de funcionamento típicas a temperatura da câmara foi sempre mantida a cerca de 60 ºC por forma a aumentar a eficácia de produção. Sendo a câmara de deposição construída em PMMA, considerou-se previdente não aumentar a temperatura para além desse valor.

6.2.4.1.3 Influência da humidade relativa

Tendo-se, como se referiu no parágrafo 6.2.2, verificado que a quantidade de deposição de polímero era também afectada pela humidade relativa estudou-se, ainda, a sua variação com os valores de humidade relativa que foram sendo medidos em diferentes ensaios em que a câmara de deposição foi mantida à temperatura ambiente. Os resultados finais obtidos são mostrados na Figura 6.16.

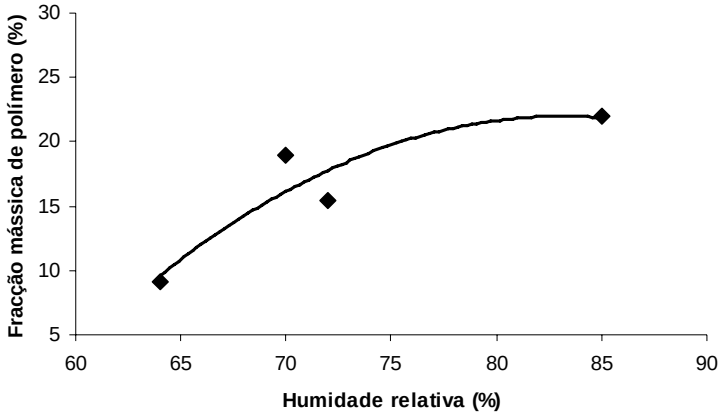


Figura 6.16 – Influência da humidade relativa do ar no teor mássico de polímero no *towpreg*.

Como se observa, os resultados demonstraram existir uma clara influência da humidade relativa na quantidade de polímero depositado nas fibras. O valor do teor mássico de polímero nos *towpregs* aumentou com a humidade relativa até se atingirem valores de humidade relativa da ordem dos 80%.

Diversas experiências realizadas posteriormente permitiram concluir que, para temperaturas na câmara de deposição de 60 ºC, o teor mássico de polímero no *towpreg* passa a ser independente do valor da humidade relativa. Nestas condições de funcionamento, obtiveram-se tipicamente resultados semelhantes aos obtidos a humidade relativas de 70 % com a câmara de deposição à temperatura ambiente. Embora este resultado demonstre não ser possível melhorar consideravelmente a eficiência do processo através da humidade relativa quando a câmara de deposição se encontra aquecida permite, por outro lado, concluir que o aquecimento da câmara torna o funcionamento do equipamento independente da humidade relativa do ar ambiente que não se consegue controlar facilmente.

6.2.4.1.4 Influência do tamanho das partículas de polímero

Estudou, finalmente, a influência do tamanho das partículas de polímero na quantidade de polímero depositado nas fibras. Para esse efeito, seleccionaram-se três tamanhos distintos de partículas de acordo com o seguinte definições:

i) elevado diâmetro: partículas de polímero retidas no peneiro nº 40, correspondendo a um diâmetro médio das partículas superior a 425 μm. Admitindo-se que as maiores partículas tivessem um diâmetro de 850 μm, o valor médio do diâmetro seria de 638 μm para este caso;

ii) baixo diâmetro: partículas de polímero retidas entre os peneiros nº 80 e 60 (com aberturas de malha de 250 e 180 μm, respectivamente), correspondendo a um diâmetro médio das partículas de cerca de 215 μm.

iii) diâmetro típico: partículas de polímero tal como fornecidas pelo fabricante (para quem se calculou, no parágrafo 6.1.1.1, um diâmetro médio de 381 μm em termos de massa).

Os resultados obtidos neste estudo mostram-se na Figura 6.17.

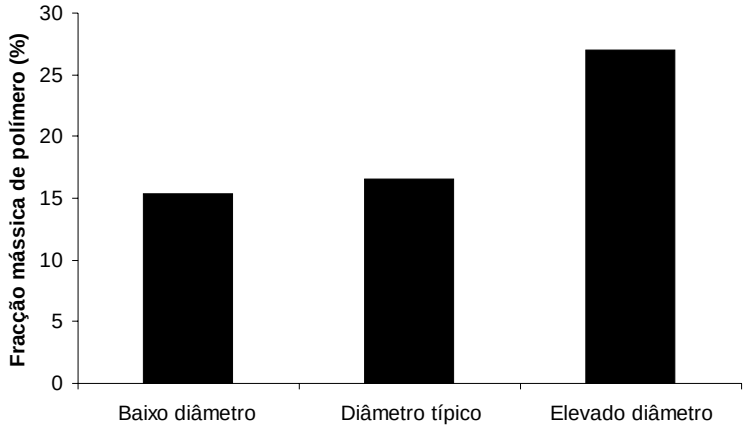


Figura 6.17 – Influência do diâmetro das partículas de polímero na sua deposição.

Como se pode observar, a utilização de partículas de polímero de menor diâmetro na produção conduziu a uma menor quantidade de polímero depositado. Poder-se-á dizer que este resultado é de alguma forma vantajoso por ser mais difícil e oneroso obter partículas de muito pequeno diâmetro e porque estas também dificultarem o funcionamento da linha de produção dado tenderem a colmatar filtros e a entupir o tubo de recirculação existentes na câmara de deposição. Como, por outro lado, as partículas de grande diâmetro tendem, como se poderá verificar mais adiante, a dificultar a transformação por consolidação dos *towpregs* considera-se não dever ser feito qualquer aumento da rentabilidade do equipamento à custa da alteração do tamanho de partículas.

6.2.4.2 Optimização do processo em termos das propriedades mecânicas dos compósitos finais

Seguidamente, *towpregs* e PCTs fabricados utilizando diferentes condições de processamento na linha de produção em contínuo foram transformados por compressão a quente em placas compósitas de acordo com o procedimento descrito no parágrafo 4.4.1 do capítulo IV.

Três provetes cortados de cada placa produzida foram sujeitos a ensaios de flexão em três pontos na direcção das fibras, numa máquina de ensaios universal Instron 4208. Estes testes foram realizados de acordo com a Norma ISO 178 à temperatura ambiente e segundo o procedimento descrito no parágrafo 4.4.3.2 do capítulo IV. Os ensaios foram realizados à velocidade em 2 mm/min usando uma distância entre apoios utilizada foi de 80 mm.

Em cada placa foram também determinados os teores volúmicos de fibras a partir de resultados de ensaios de calcinação realizados de acordo com o parágrafo 4.4.5 capítulo IV. O teor volúmico de fibra para cada placa foi determinado a partir da média dos resultados obtidos em três provetes por retirados de cada placa e que se encontram compilados no Anexo II.

Uma vez que se verificou existirem diferenças entre teores de fibras nas diversas placas ensaiadas, optou-se por comparar quer os resultados obtidos para o módulo de elasticidade em flexão, E^*, quer os da tensão de rotura em flexão, σ^*, da seguinte forma normalizada:

$$E^* = \frac{E - E_p}{v_f} \qquad \sigma^* = \frac{\sigma - X_p}{v_f} \tag{6.8}$$

em que,

E e E_p, são, respectivamente, os módulos de elasticidade determinado em flexão e do polímero

σ e X_p são, respectivamente, as tensões de rotura determinada em flexão e do polímero

Nos pontos seguintes relaciona-se os resultados destas propriedades mecânicas obtidas nas placas compósitas ensaiadas com a variação das condições de processamento dos *towpregs* e PCTs utilizados na sua transformação por compressão a quente. Nas figuras apresentadas aproximou-se a dependência dos resultados experimentais obtidos com a variação das condições de processamento dos pré-impregnados por uma curva polinomial de segundo grau usando o método dos mínimos quadrados.

6.2.4.2.1 Influência da velocidade linear das fibras

As Figuras 6.18 e 6.19 mostram a variação das propriedades mecânicas obtidas nas placas compósitas quando se alterou a velocidade das fibras usada para fabricar, respectivamente, os *towpregs* e os PCTs que lhes deram origem e as restantes condições de processamento destes pré-impregnados foram mantidas constantes.

Como se pode ver, os resultados mostraram que os compósitos transformados a partir dos *towpregs* apresentaram as melhores propriedades quando se utilizaram na produção destes últimos velocidades da fibra entre os 1,1 e 1,2 (m/min).

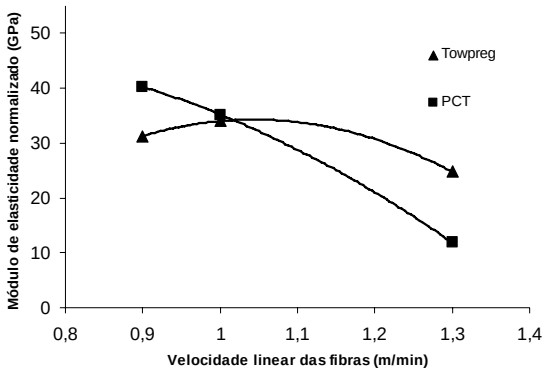


Figura 6.18 – Influência da velocidade de fabrico dos pré-impregnados no módulo de flexão.

Para o caso dos compósitos fabricados a partir dos PCT, enquanto que o módulo de elasticidade diminui uniformemente com o aumento da velocidade de produção destes pré-impregnados a tensão de rotura atinge um máximo quando se utilizaram velocidades de produção da ordem de 1 m/min. Este resultado mostra que o grau de impregnação obtida nos PCTs produz efeitos nas propriedades finais dos compósitos transformados. Mantida a temperatura da fieira de PCTs constante, quanto maior for a velocidade de produção dos PCTs menor deve ser o seu grau de impregnação devido ao menor tempo de permanência do pré-impregnado na fieira de PCTs.

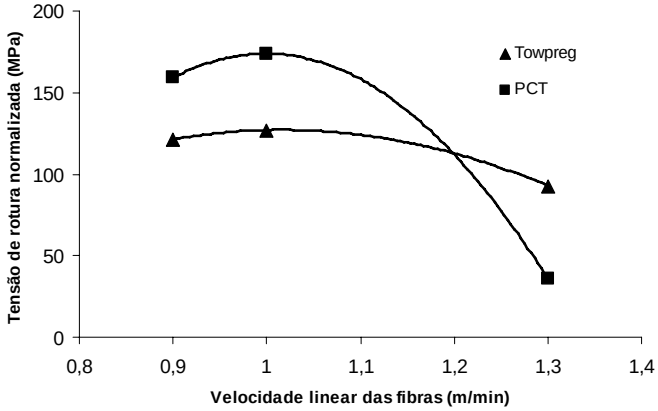


Figura 6.19 – Influência da velocidade de fabrico dos pré-impregnados na resistência à flexão.

Nas duas figuras anteriores é, também, visível que os compósitos que apresentam as melhores propriedades mecânicas em flexão são fabricados a partir de PCTs

6.2.4.2.2 Influência das temperaturas no forno e na fieira de PCTs

As Figuras 6.20 e 6.21 apresentam, por outro lado, a influência das temperaturas de produção dos pré-impregnados nas propriedades mecânicas em flexão das placas compósitas transformadas a partir deles por compressão a quente. Durante o fabrico dos pré-impregnados mantiveram-se o tamanho de partículas de PP e a velocidade de produção constantes em 136 μm e 0,88 m/min, respectivamente. De notar que as temperaturas indicadas no eixo das abcissas se referem à temperatura no forno, no caso dos *towpregs*, e à temperatura da fieira de PCTs, para o caso dos PCTs. Na produção destes últimos, o forno foi mantido à temperatura constante de 240 ºC.

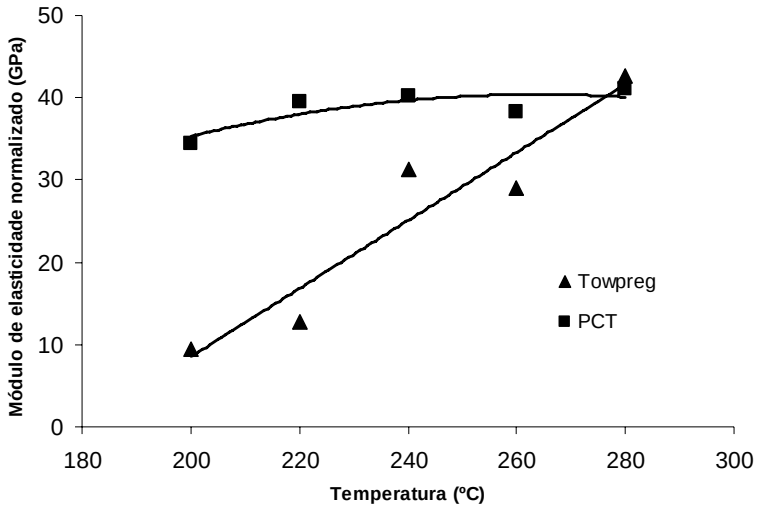


Figura 6.20 – Influência da temperatura de fabrico dos pré-impregnados na resistência à flexão.

Como se pode ver, tanto o módulo de elasticidade como a tensão de rotura à flexão aumentaram com a temperatura do forno para os compósitos produzidos a partir dos *towpregs*.

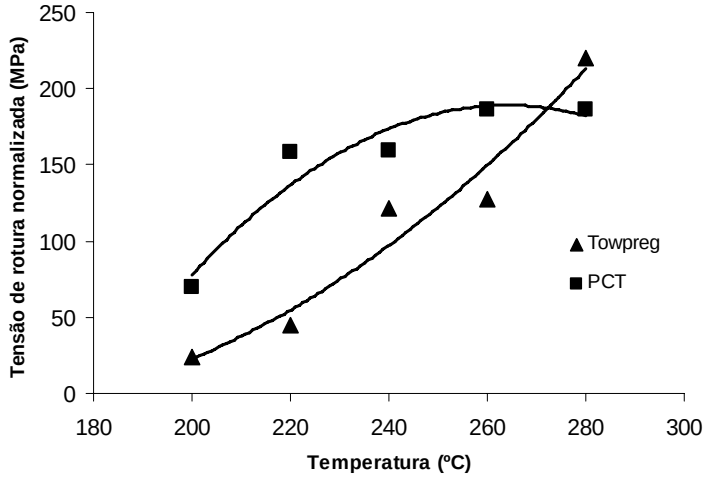


Figura 6.21 – Influência da temperatura de fabrico dos pré-impregnados no módulo de flexão.

No caso dos compósitos produzidos a partir dos PCTs aquelas propriedades mecânicas atingiram um máximo quando se utilizaram temperaturas de cerca de 260 ºC na fieira de PCTs no fabrico do pré-impregnado. No entanto, verifica-se que o módulo de elasticidade em flexão não parece ser significativamente afectado pela temperatura da fieira de PCTs nos compósitos produzidos a partir do PCT o que pode estar relacionado com o facto da impregnação do material ser bastante fácil.

É, ainda, possível, mais uma vez, verificar que os compósitos fabricados a partir dos PCTs apresentam, de uma maneira geral, melhores propriedades mecânicas que os transformados a partir de *towpregs*.

6.2.4.2.3 Influência do tamanho das partículas de polímero

Verificou-se, finalmente, a influência do tamanho das partículas de PP em pó usadas para fabrico dos pré-impregnados nas propriedades mecânicas em flexão dos compósitos transformados a partir deles. Para este efeito, fabricaram-se *towpregs* e PCTs usando partículas anteriormente classificadas, no parágrafo 6.2.4.1.4, como sendo de diâmetro elevado, típico e baixo. A velocidade de produção e as temperaturas do forno e da fieira de PCT foram mantidas constantes durante a produção dos pré-impregnados.

Como se pode constatar a partir das Figuras 6.22 e 6.23, os dois tipos de compósito apresentaram propriedades mecânicas mais elevadas quando se usaram as partículas de menor tamanho no fabrico dos pré-impregnados (diâmetro entre 180 e 250 μm). Este resultado parece estar relacionado com o facto de as partículas de menor diâmetro permitirem uma impregnação mais fácil como se explica com maior detalhe, mais adiante, no parágrafo 6.3.3.

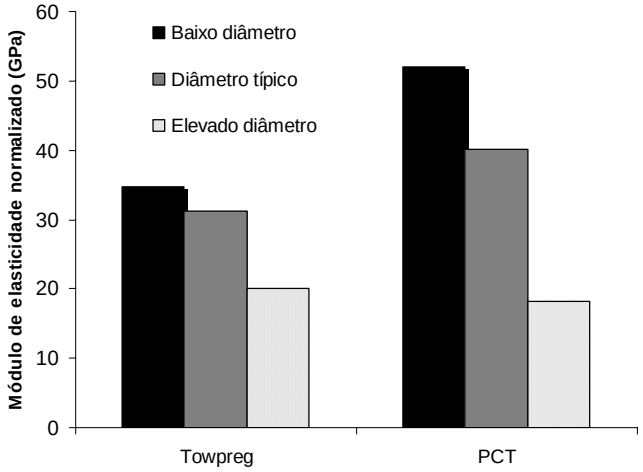


Figura 6.22 – Influência do diâmetro médio das partículas de PP no módulo à flexão.

Como se pode constatar, mais uma vez, através das Figuras 6.22 e 6.23, os compósitos produzidos a partir dos PCTs apresentaram quase sempre melhores propriedades mecânicas do que os transformados a partir dos *towpregs*.

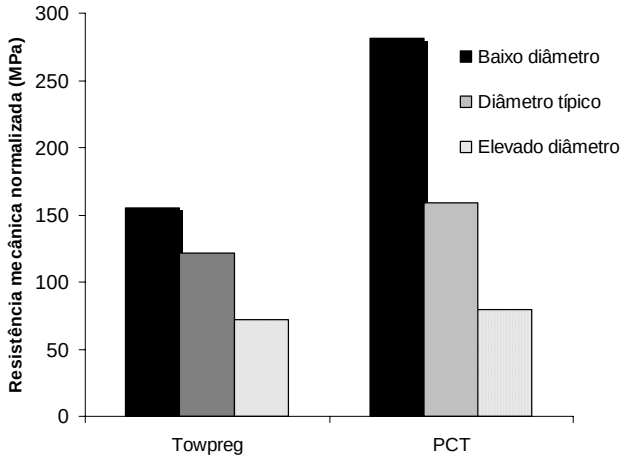


Figura 6.23 – Influência do diâmetro médio das partículas de PP na resistência à flexão.

A grande variação de propriedades mecânicas registada nos compósitos produzidos quer a partir dos PCTs quer dos towpregs, permite também concluir que tanto a impregnação das fibras como as propriedades mecânicas dos compósitos finais são fortemente afectadas pelo tamanho das partículas usadas no fabrico dos pré-impregnados.

6.2.4.3 Janela de processamento

Pode-se, em resumo, concluir que nas condições típicas de operação a linha de produção se permite obter em contínuo *towpregs* com uma fracção mássica de polímero na ordem dos 17 % e que a produtividade do processo poderá ser melhorada aumentando a temperatura na câmara de deposição e o diâmetro das partículas de polímero.

Deve, no entanto, notar-se que embora a utilização de partículas de polímero com maior tamanho conduza a uma eventual melhoria de eficiência na produção dos *towpregs* também se traduz em maiores dificuldades de impregnação e tempos de consolidação e, consequentemente, em menores propriedades das peças compósitas transformadas a partir dos pré-impregnados. Assim, a utilização de partículas de PP com diâmetros definidos como típicos no parágrafo 6.2.4.1.4 (diâmetro médio = 381 μm) parece ser um bom compromisso entre a maior produtividade da linha de produção de pré-impregnados e as boas propriedades mecânicas dos compósitos transformados a partir deles.

Foi, por isso, decidido utilizar como janela óptima de processamento as condições de fabrico definidas na Tabela 6.9 do parágrafo 6.2.1 deste capítulo e partículas de polímero com diâmetro médio de 381 μm. Estas condições foram como condições típicas de fabrico de *towpregs*.

Para fabrico dos PCTs foram usadas as condições referidas no parágrafo anterior mantendo uma temperatura de 260 ºC na a fieira de PCTs por, como atrás se viu, esta se ter revelado como a mais adequada tendo em vista a maximização das propriedades mecânicas nos compósitos finais.

6.3 Transformação dos pré-impregnados por compressão a quente

Para validar o modelo teórico de consolidação apresentado no parágrafo 3.3 do Capítulo III, os *towpregs* produzidos foram sujeitos aos ensaios de compressão a quente descritos no parágrafo 6.3.1 deste subcapítulo. Nestes ensaios, os *towpregs* foram comprimidos a diferentes valores de pressão e temperatura numa prensa SATIM de 400 kN tendo-se registado os valores de deslocamento do prato da prensa para comparação com os obtidos teoricamente através do modelo matemático. Tendo-se verificado que a forma como as fibras e as partículas de polímero se organizam no interior dos *towpregs* influencia significativamente a sua transformação, este aspecto é objecto de análise detalhada no parágrafo 6.3.3. tendo em vista uma melhor percepção de todos os fenómenos que ocorrem durante o fabrico de peças compósitas a partir daqueles pré-impregnados.

A tecnologia de compressão a quente foi, ainda, usada para transformar em compósitos os *towpregs* e PCTs produzidos utilizando diferentes variáveis de processamento. No parágrafo 6.3.4 deste subcapítulo, analisam-se os resultados dos ensaios mecânicos a que se sujeitaram as diferentes séries de placas laminadas transformadas de forma a optimizar e a estabelecer uma janela para o processamento dos pré-impregnados por compressão a quente. A figura 6.24 mostra uma fotografia de uma das placas produzidas a partir de *towpreg* por compressão a quente.

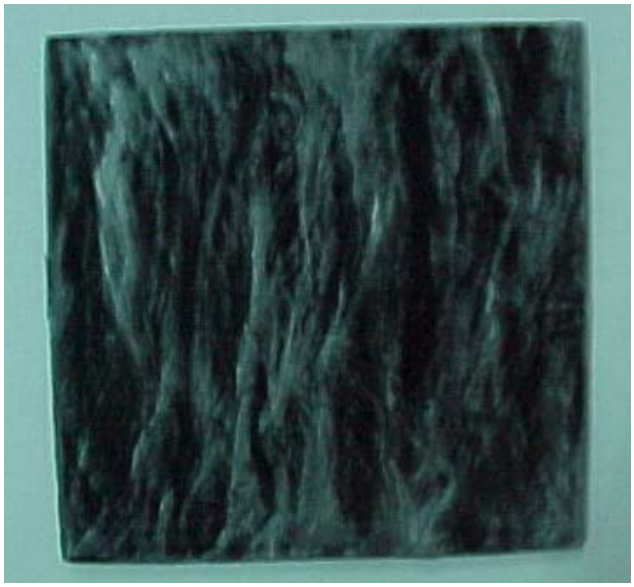


Figura 6.24 – Placa obtida por compressão a quente a partir de *towpreg*.

6.3.1 Ensaios de consolidação por compressão a quente

Os ensaios de consolidação por compressão a quente efectuaram-se de acordo com o procedimento descrito nos parágrafos 4.4.1 e 4.4.2 do capítulo IV, tendo-se registado o valor do deslocamento dos pratos da prensa SATIM de 400 kN durante todo o ciclo de processamento.

Amostras, constituídas por 16 m de *towpreg* produzidas nas condições definidas na Tabela 6.9 do parágrafo 6.2.1, foram colocadas no molde e seguidamente comprimidas em condições de pressão e temperatura constantes na prensa SATIM. Tendo-se optado por utilizar duas pressões de fecho (10 e 15 MPa) e duas temperaturas também diferentes (240 e 260 ºC), os ensaios foram efectuados em quatro condições distintas. Para cada uma das condições ensaiaram-se três amostras de *towpreg*, efectuando-se na totalidade de doze ensaios.

Os valores de deslocamento registados foram, seguidamente, sujeitos ao seguinte tratamento:

i) calculou-se a espessura instantânea do laminado, h(t), através da seguinte expressão:

$$h(t) = h_{fi} + \Delta(t) - \Delta_{fi} \tag{6.9}$$

onde Δ(t) é o valor instantâneo medido pelo LVDT, h_{fi} é a espessura medida no laminado no final do ensaio e Δ_{fi} é o valor medido pelo LVDT no final do ensaio.

ii) Cada ensaio deu-se por concluído após não se registarem alterações da espessura do laminado durante mais de 10 s. Esta condição para além de reduzir substancialmente o tempo de ensaio permite minimizar registos de variação de espessuras apenas causadas pelo fluxo de polímero pela folga entre o punção e a matriz do molde.

iii) determinou-se a curva média dos três ensaios.

Como exemplo, apresenta-se na Figura 6.25 a evolução com o tempo da espessura, h(t), nos três provetes ensaiados à temperatura de 240 ºC e à pressão de 10 MPa (100 bar). Como se pode observar, após se verificar uma acentuada diminuição da espessura nos momentos iniciais a sua variação passa a fazer-se muito lentamente.

Todos os outros resultados obtidos nos ensaios realizados podem ser consultados no anexo III.

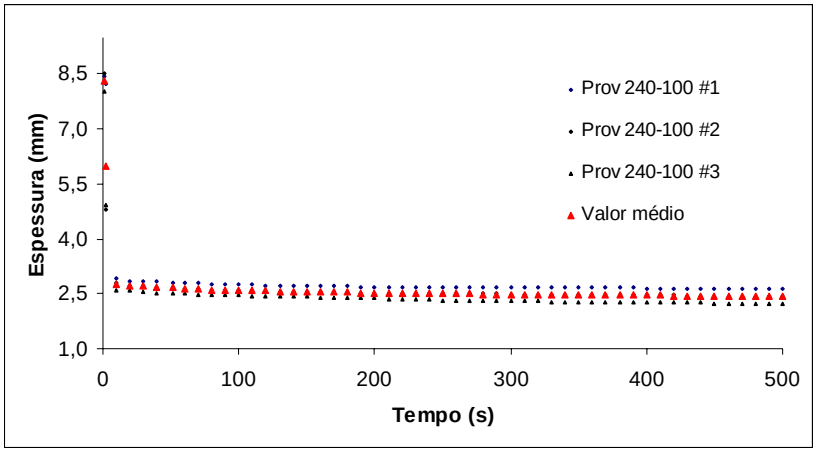


Figura 6.25 – Evolução da espessura obtida nos ensaios realizados a 240 ºC e 10 MPa.

Para estimar a espessura final do laminado após consolidação, h_{fc}, e a fracção volúmica de vazios em cada instante do ensaio, $v_v(t)$, a partir da espessura instantânea, $h(t)$, o teor em fibras nos laminados ensaiados foi determinado de acordo com o procedimento descrito no parágrafo 4.4.5 do capítulo IV. A partir dos resultados obtidos, calculou-se uma fracção volúmica média de fibras de para o compósito consolidado de 70,0 ± 3.2 % bem como a sua espessura pela seguintes equação:

$$h_{fc} = \frac{L_{tow} d_{lin}}{\rho_f \cdot a \cdot l \cdot v_{ff}} \tag{6.10}$$

onde,

L_{tow} é o comprimento das mechas de *towpreg* utilizadas (16 m),
d_{lin} é a densidade linear das mechas de fibras de vidro (2,4 g/m),
ρ_f é a massa específica da fibras de vidro,
a e l são o comprimento e a largura da cavidade do molde (0,1 × 0,1 m) e,
v_{ff} é a fracção volúmica de fibras.

Tendo-se obtido um valor para a espessura final do compósito consolidado, h_{fc}, de 2,1 mm através da equação anterior, a fracção volúmica de vazios em cada instante, $v_v(t)$, pôde ser calculada através de:

$$v_v(t) = 1 - \frac{h_{fc}}{h(t)} \tag{6.11}$$

Sendo, finalmente, a evolução com o tempo do parâmetro, l/L, obtida a partir da Eq. (3.34) já apresentada no capítulo III e seguidamente relembrada:

$$v_v = \frac{1 - \frac{l}{L}}{1 + \frac{l v_{ff}}{L v_{pf}}} \tag{6.12}$$

onde,

l é metade do comprimento da partícula de polímero num dado instante da consolidação e,
L metade do comprimento total que a partícula de polímero atinge no final da consolidação.

A figura 6.26 apresenta, como exemplo, para um ensaio realizado à temperatura de 240 ºC e pressão de 10 MPa, a variação no tempo do parâmetro, *l/L*, calculado através das Equações (6.11) e (6.12) considerando o valor medido experimentalmente de *h(t)*.

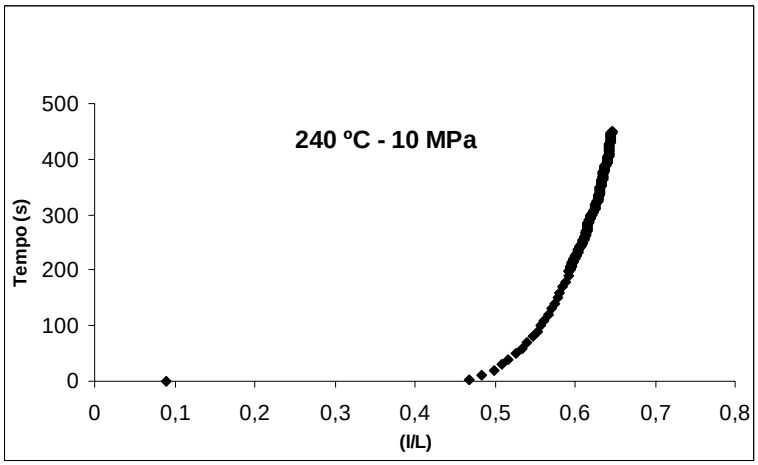


Figura 6.26 – Variação de *l/L* durante um ensaio de consolidação realizado a 240 ºC e 10 MPa.

Utilizou-se, finalmente, o método dos mínimos quadrados para aproximar as curvas de variação de *l/L* com o tempo de consolidação por curvas teóricas, de acordo com a teoria exposta no capítulo III. A equação (3.32) permite escrever a seguinte lei de potência de expoente cinco (desprezando-se o valor do quociente l_0/L):

$$t = K_2\left(\frac{l}{L}\right)^5 \tag{6.13}$$

onde K_2 é uma constante a determinar experimentalmente em cada ensaio.

E a seguinte lei de potência de expoente mais generalizado que claramente conduzirá a uma melhor aproximação dos resultados experimentais:

$$t = K_1\left(\frac{l}{L}\right)^{\alpha} \tag{6.14}$$

onde, α e K_1 são parâmetros a serem determinados para cada ensaio.

Determinando-se os valores das constantes K_1, K_2e α que melhor aproximavam os resultados experimentais que se apresentam na Tabela 6.12.

Tabela 6.12. Parâmetros das leis de potência determinados através do método dos mínimos quadrados

Experimental	K_2 (s)	K_1 (s)	α -
260 ºC – 15 MPa	393	250	4,2
240 ºC – 15 MPa	662	416	4,4
260 ºC – 10 MPa	1094	1112	5,9
240 ºC – 10 MPa	3166	2024	4,1

Como se pode observar, os valores determinados para expoente da lei de potência, α, estão muito próximos do valor teórico de cinco previsto pelo modelo teórico apresentado no capítulo III. De facto, a média dos valores determinados é de cerca de 4,7, o que permite concluir que o modelo teoricamente estabelecido para o escoamento do polímero ao longo das fibras se aproxima da realidade. Os pequenos desvios encontrados dever-se-ão a formas de escoamento do polímero que realmente aconteceram durante a consolidação, nomeadamente, escoamento do polímero na direcção transversal às fibras de vidro e entre o punção e a matriz do molde.

Sendo os valores obtidos para as constantes e K_2 iguais ao tempo necessário para que se efectue a impregnação total do compósito, t_{imp}, verifica-se que na realidade (K_1) a consolidação completa se faz num tempo ligeiramente inferior ao previsto pelo modelo teórico apresentado no capítulo III. Por outro lado, tanto os valores determinados para K_1 como para K_2 variaram da forma que era esperada, isto é, quanto maiores foram as pressões e temperaturas aplicadas menor é o tempo necessário para se efectuar a consolidação total do pré-impregnado.

Calculando a taxa média de deformação em cada ensaio, $\dot{\gamma}$, entre o início e o final da consolidação para os modelos hexagonal e triangular através da Eq. (3.35) do capítulo III, pôde-se também estimar o valor da viscosidade acordo com a Eq. (6.6). Os valores determinados para estas duas propriedades são mostrados na Tabela 6.13.

Os valores da Tabela permitem verificar que, para os dois arranjos fibra/matriz, a viscosidade obtida diminui com a temperatura como seria de esperar e que as taxas de deformação obtidas (entre 0,55 e 10,1 s^{-1}) se encontram de acordo com os valores esperados para a tecnologia usada [253].

Tabela 6.13. Valores médios das taxas de deformação e viscosidades determinados em cada ensaio

Experimental	**Modelo triangular**		**Modelo hexagonal**	
	$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	η (Pa×s)	$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	η (Pa×s)
260 ºC – 15 MPa	10,1	533,6	4,5	637,5
240 ºC – 15 MPa	6,1	596,2	2,7	998,3
260 ºC – 10 MPa	2,3	738,9	1	626,1
240 ºC – 10 MPa	1,3	1172	0,55	864,3

6.3.2 Validação do modelo de consolidação desenvolvido

Para comparar todos os resultados experimentais com os obtidos para arranjos fibra/polímero triangular e hexagonal a partir do modelo teórico apresentado no parágrafo 3.3 do capítulo III, todos os dados foram adimensionalizados. O conjunto desses resultados é apresentado na Figura 6.27.

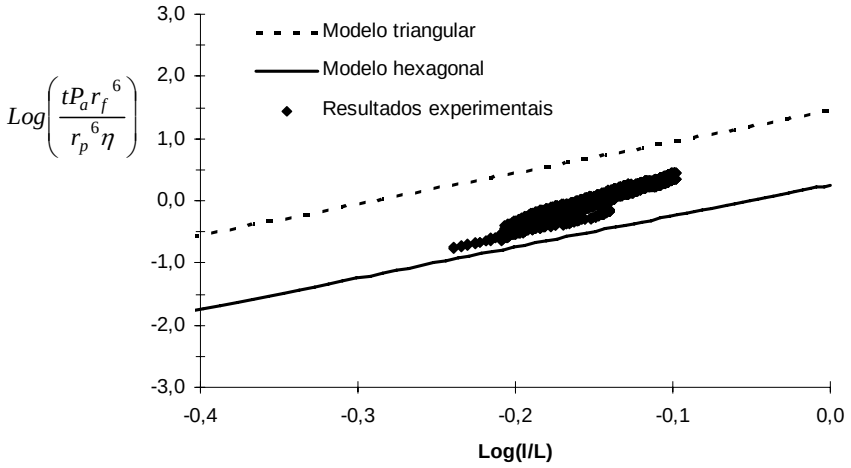


Figura 6.27 – Comparação entre resultados experimentais e teóricas.

Como se pode observar, todos os resultados experimentais se situaram dentro dos valores previstos pelos modelos triangular e hexagonal, aproximando-se no entanto mais das previsões do último caso. As curvas que se aproximam mais da curva correspondente ao modelo triangular reflectem maiores tempos de impregnação.

No sentido de obter a "curva mestra" que melhor descrevia a consolidação dos pré-impregnados por compressão a quente, aproximaram-se, ainda, todos os valores experimentais obtidos que se encontram apresentados na Figura anterior por uma recta dos mínimos quadrados. A recta final obtida com um coeficiente de correlação de 0,88 tem a seguinte equação:

$$Log\left(\frac{tP_a r_f^{6}}{r_p^{6}\eta}\right) = 7{,}75 Log\left(\frac{l}{L}\right) + 1{,}13 \qquad (6.15)$$

6.3.3 Influência do arranjo fibra/polímero na consolidação

Como demonstraram os resultados anteriormente obtidos nos ensaios de consolidação, para o caso estudado, o modelo teórico aproxima melhor os resultados experimentais quando se considera um arranjo fibra/matriz do tipo hexagonal. Na realidade, o elevado valor do rácio r_p/r_f (aproximadamente 12) torna plausível a hipótese de, em média haver mais de três fibras a circundar as partículas de polímero tal como admite o modelo triangular. A análise da influência dos dois arranjos fibra/polímero na consolidação dos pré-impregnados que a seguir se apresenta mostra que relação entre os tamanhos das fibras e das partículas de polímero é bastante relevante para a optimização da impregnação final do compósito e para o teores finais de fibra, matriz e vazios que se podem obter.

Na Figura 6.28 apresenta-se esquematicamente a organização das fibras e do polímero no final da consolidação no caso de arranjos fibras/matriz do tipo hexagonal ou triangular.

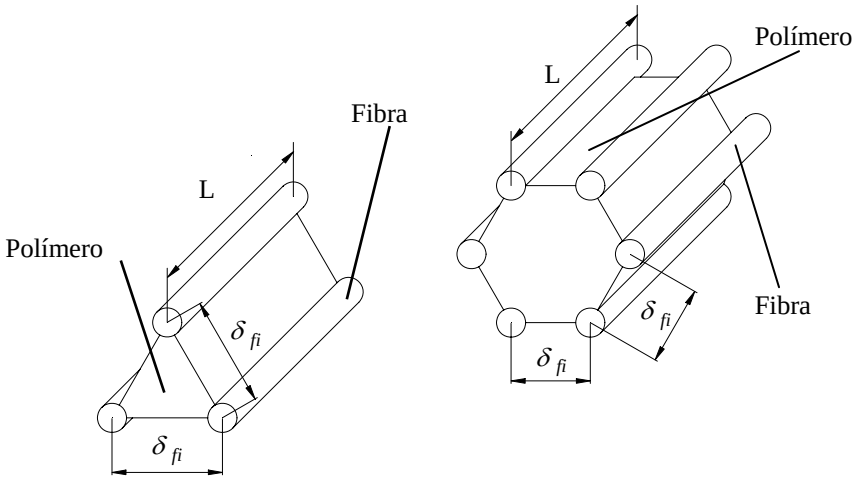


Figura 6.28 Arranjos fibras/polímero do tipo triangular e hexagonal no final da consolidação.

Para as condições representadas na figura anterior pode-se facilmente calcular a distância entre os centro das fibras (δ_{fi}) para os dois arranjos considerados. De facto, se A_f e A_p forem as áreas ocupadas, respectivamente, pelas fibras e polímero, a fracção volúmica de fibras no compósito isento de vazios no final da compressão vem dada por:

$$v_{fi} = \frac{A_f}{A_f + A_p} \tag{6.16}$$

Que, no caso do arranjo triangular, toma a forma:

$$v_{fi} = \frac{\frac{\pi}{2}(r_f)^2}{\frac{\sqrt{3}}{4}(\delta_{fi})^2} = \frac{2\pi(r_f)^2}{\sqrt{3}(\delta_{fi})^2} \tag{6.17}$$

e, por sua vez, no caso do arranjo hexagonal:

$$v_{fi} = \frac{2\pi(r_f)^2}{\frac{6}{2}(\delta_{fi})\frac{3}{2\sqrt{3}}(\delta_{fi})} = \frac{4\sqrt{3}\pi(r_f)^2}{9(\delta_{fi})^2} \tag{6.18}$$

Tomando $\delta_{fi} = 2r_f$, o que acontece quando fibras adjacentes se tocam, atinge-se a fracção máxima de fibras nos dois casos.

Assim sendo, através das Eqs. (6.17) e (6.18), verifica-se que se obtêm valores teóricos máximos para as percentagens volúmicas de fibras de 90,7% no arranjo triangular e de apenas 60,5% no arranjo hexagonal. Pode-se, portanto concluir que apenas com existência de vazios no laminado final se podem obter teores em fibra superiores aos anteriormente referidos para os dois arranjos considerados.

A Figura 6.29 mostra, para os dois arranjos considerados, a influência da variação da distância entre fibras adjacentes no final da consolidação, δ_{fi}, na percentagem volúmica de fibras para um pré-impregnado contendo fibras com o raio, $r_f = 5\mu m$, (raio típico das fibras de vidro).

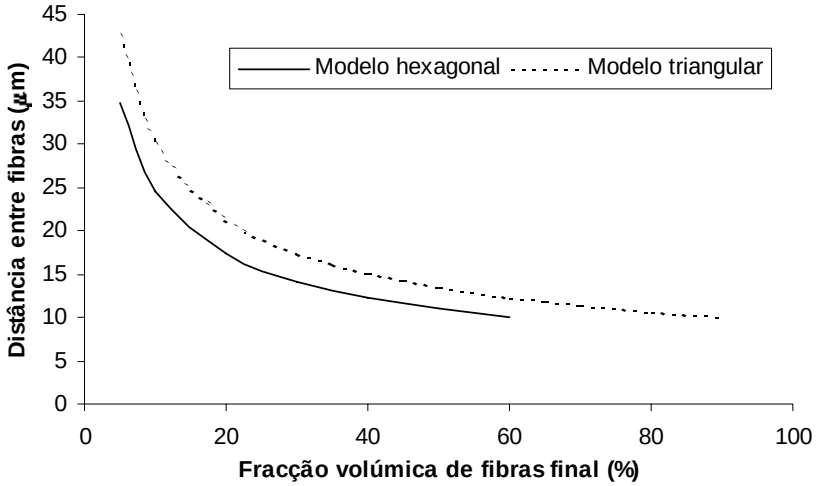


Figura 6.29 Influência da distância entre fibras no final da consolidação na percentagem volúmica de fibra para os arranjos hexagonal e triangular considerando $r_f = 5\mu m$.

Como se pode ver na Figura 6.29, para a mesma distância final entre fibras a fracção volúmica de fibras é sempre menor para o arranjo fibra/polímero de tipo hexagonal do que para o de tipo triangular.

No modelo triangular, o arranjo mais compacto das partículas de polímero e fibras atinge-se quando as partículas de polímero contactam entre si, como se mostra nas Figuras 6.30 e 6.31. Na Fig. 6.31, o arranjo triangular encontra-se visualizado na direcção designada por, V, na Fig. 6.30.

Como a seguir se demonstra, a organização mais compacta só se verifica para uma determinada relação entre os tamanhos das partículas de polímero e das fibras de reforço.

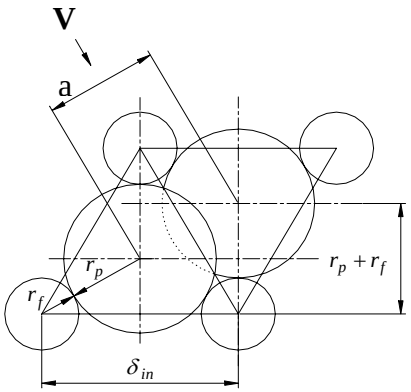


Figura 6.30 Geometria do arranjo triangular mais compacto entre fibras e polímero.

De facto, considerando-se a geometria representada na Figura 6.30, a distância inicial entre fibras no início da consolidação, δ_{in}, vem sempre dada pela seguinte expressão:

$$\delta_{in} = 2\left[\cos 30^{o}\left(r_f + r_p\right)\right] = \sqrt{3}\left(r_f + r_p\right) \tag{6.19}$$

Para este arranjo é ainda possível determinar o tamanho das partículas de polímero para o qual há contacto entre partículas de polímero vizinhas. Neste caso particular, como o fluxo de polímero é minimizado a impregnação das fibras torna-se mais fácil. Isso ocorre para um valor do raio das

partículas, que aqui se designa por $r_{p,cont}$. Para este raio das partículas, a distância L_{cel} representada na figura 6.31 será igual a zero e o lado AC do triângulo aí representado valerá r_p.

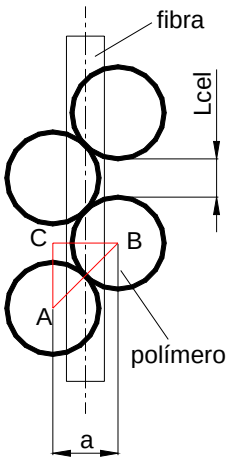


Figura 6.31 Geometria do arranjo no modelo triangular.

Definindo-se uma célula elementar como constituída por duas meias partículas e as fibras que lhes são adjacentes (ver Figuras 6.30 e 6.31), verifica-se que se se considerarem três fibras (um sexto de cada) no seu interior e $r_p = r_{p,cont}$, a distância a representada nas Figuras 6.30e 6.31 pode determinar-se por:

$$a^2 = \left(\frac{\delta_{in}}{2}\right)^2 + \left(\frac{r_f + r_{p,cont}}{2}\right)^2 = \left(r_f + r_{p,cont}\right)^2 \qquad (6.20)$$

podendo também escrever-se, através geometria mostrada na Fig. 6.31, que:

$$\left(2r_{p,cont}\right) = a^2 + \left(r_{p,cont}\right)^2 = \left(r_f + r_{p,cont}\right)^2 + \left(r_{p,cont}\right)^2 \qquad (6.21)$$

e, finalmente determinar, por resolução simultânea das duas equações anteriores, dois valores para $r_{p,cont}$. Excluindo a solução sem significado físico, o valor do raio da partículas que minimiza o fluxo é dado por:

$$r_{p,cont} = \frac{r_f}{2}\left(1+\sqrt{3}\right) \qquad (6.22)$$

Como se pode ver na Fig. 6.31, para partículas de polímero que apresentem raio superior a $r_{p,cont}$ existirá sempre uma distância entre partículas na direcção das fibras, L_{cel}, que pode ser calculada considerando a seguinte igualdade:

$$\left(\frac{L_{cel}}{2} + r_p\right)^2 = \left(2r_p\right)^2 - a^2 = \left(2r_p\right)^2 - \left(r_f + r_p\right)^2 \qquad (6.23)$$

Que resolvida em ordem a L_{cel} permite obter a distância entre partículas na direcção das fibras para qualquer combinação de tamanhos fibra/polímero por:

$$L_{cel} = 2\left(\sqrt{3\left(r_p\right)^2 - 2r_f r_p - \left(r_f\right)^2} - r_p\right) \qquad (6.24)$$

Por outro lado, para o caso do arranjo do tipo hexagonal e considerando os dois triângulos ABC e abc representados na Fig. 6.32, pode-se estabelecer-se a seguinte igualdade:

$$\left[2\cos\left(30^\circ\right)\left(r_p + r_f\right)\right]^2 + \left(r_p + \frac{L_{cel}}{2}\right)^2 = \left(2r_p + L_{cel}\right)^2 \tag{6.25}$$

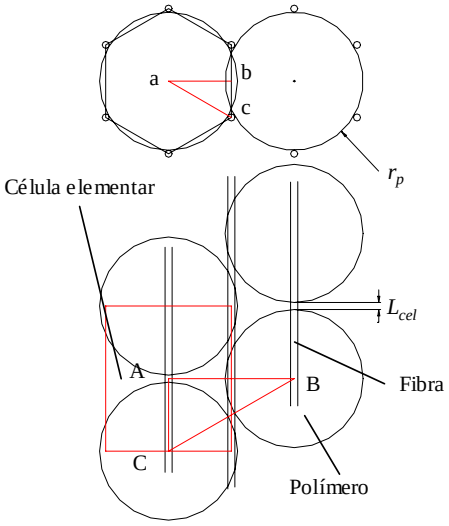


Figura 6.32 Geometria do arranjo hexagonal fibra/polímero.

Que resolvida em ordem a L_{cel} permite obter:

$$L_{cel} = 2r_f \tag{6.26}$$

O que permite concluir que a distância entre as partículas de polímero na direcção das fibras é apenas determinada pelo diâmetro das fibras e que em nenhum caso se obterá contacto entre as partículas de polímero. De facto, isso só poderia acontecer se as fibras tivessem raio nulo, $r_f = 0$.

Usando, uma vez mais, o conceito de célula elementar a fracção volúmica de fibras no compósito final, v_{fi}, pode ser calculado em função dos volume total ocupado pelas fibras, V_f, e pelo polímero, V_p, através de:

$$v_{fi} = \frac{V_f}{V_f + V_p} \tag{6.27}$$

Para os dois arranjos considerados (ver Figs. 6.31 e 6.32), a célula elementar terá um comprimento inicial de $2r_p + L_{cel}$ e as fibras ocuparão os seguintes volumes:

arranjo triangular: $$V_f = \frac{3}{6}\pi\left(r_f\right)^2\left(2r_p + L_{cel}\right) = \frac{\pi}{2}\left(r_f\right)^2\left(2r_p + L_{cel}\right) \tag{6.28}$$

e

arranjo hexagonal: $$V_f = 2\pi\left(r_f\right)^2\left(2r_p + L_{cel}\right) \tag{6.29}$$

Considerando, por outro lado, que o polímero ocupa na célula elementar o volume, $V_p = \frac{4}{3}\pi\left(r_p\right)^3$, a fracção volúmica de fibras no compósito final vem dada, para o arranjo triangular, por:

$$v_{fi} = \left(\frac{8\left(r_p\right)^3}{3\left(r_f\right)^2\left(2r_p + L_{cel}\right)} + 1 \right)^{-1} \tag{6.30}$$

que pode ser escrito, substituindo na Eq. (6.30) o valor de L_{cel} dado pela Eq. (6.24), como:

$$v_{fi} = \left(\frac{4\left(r_p\right)^3}{3\left(r_f\right)^2\left(r_p + \left(\sqrt{\left(3\left(r_p\right)^2 - 2r_p r_f - \left(r_f{}^2\right)\right)} - r_p \right)\right)} + 1 \right)^{-1} \tag{6.31}$$

Para o arranjo hexagonal, por outro lado, substituindo o valor L_{cel} dado pela Eq.(6.26) na Eq. (6.29), pode reescrever-se a Eq. (6.27) como:

$$v_{fi} = \left(\frac{\left(r_p\right)^3}{3\left(r_f\right)^2\left(r_p + r_f\right)} + 1 \right)^{-1} \tag{6.32}$$

A Eq. (6.18) permite verificar que sendo, na ausência de vazios e para o arranjo hexagonal, a fracção volúmica de fibras é sempre inferior a 60,5 %. Por outro lado, a Eq. (6.32) permite concluir que esse teor de fibras só se obtém para um polímero com partículas de raio, r_p = 8,77 μm, quando se considerem fibras com r_f =5 μm. Se as partículas de polímero tiverem raio inferior a esse existirão sempre vazios no compósito final e se o seu raio for superior a fracção volúmica de fibras será sempre menor que 60,5% como se pode constatar na Fig. 6.33, onde se representa a variação da fracção volúmica final de fibras, v_{fi}, com o tamanho das partículas de polímero.

No modelo triangular, se se fizer $L_{cel} = 0$, é possível calcular o raio mínimo, $r_{p,\min}$, que permite o contacto entre partículas de polímero para uma dada fracção volúmica de fibras:

$$r_{p,\min} = \frac{r_f}{2}\sqrt{3\frac{1 - v_{fi}}{v_{fi}}} \tag{6.33}$$

Por outro lado, para este último arranjo, se as fibras tiverem um raio r_f =5 μm o raio das partículas de polímero que permite obter contacto entre elas pode ser obtido pela Eq. (6.22) como, $r_{p,cont}$ = 6,83 μm, donde resultará uma fracção volúmica final de fibras dada pela Eq. (6.30) de v_{fi} =28 %. Este valor corresponderá ao teor mínimo de fibras para o qual existirá contacto entre as partículas de polímero para o tamanho das fibras utilizadas (ponto A da Fig. 6.33). Para tamanhos de partículas inferiores deixará de existir contacto entre as partículas de polímero (L_{cel}>0) e a fracção

volúmica final de fibras será dada pela Eq. (6.30) (zona da curva representada na Fig. 6.33 à esquerda do ponto A). Para tamanhos de partículas de polímero superiores a 6,83 μm poderá sempre existir contacto entre partículas e o teor de fibra diminuirá sendo dado por $v_{fi} = \left(\frac{4(r_p)^2}{3(r_f)^2} + 1 \right)^{-1}$ (zona da curva representada na Fig. 6.33 à direita do ponto A).

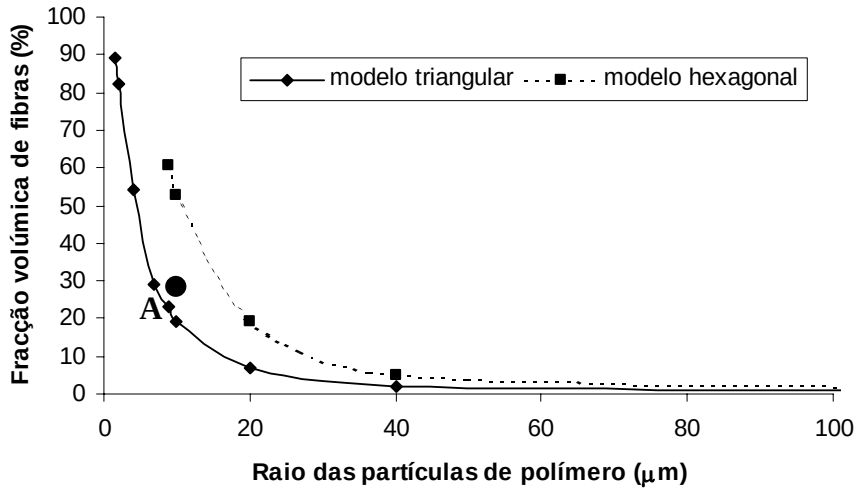


Figura 6.33 Variação da fracção volúmica final de fibras com o tamanho das partículas de polímero para os dois arranjos fibra/polímero considerados.

6.3.4 Propriedades mecânicas das placas transformadas por compressão a quente

As propriedades mecânicas em tracção e flexão das placas transformadas por compressão a quente neste trabalho a partir dos pré-impregnados fabricados (*towpregs* e PCTs) foram determinadas de acordo com os procedimentos descritos no parágrafo 4.4.3 do capítulo IV.

De acordo com os resultados dos ensaios de consolidação com *towpreg* apresentados no parágrafo 6.3.1 deste capítulo e de forma a obter-se um teor de vazios próximo de zero, as placas fabricadas foram transformadas de acordo com o procedimento definido no parágrafo 4.4.1 do capítulo IV usando as seguintes condições de processamento:

- temperatura de compressão = 240 ºC;
- tempo de estágio à temperatura e pressão de compressão = 11 minutos;
- pressão de compressão: 15 MPa..

6.3.4.1 Determinação das propriedades das placas em flexão

As propriedades mecânicas em flexão foram determinadas em provetes cortados das placas transformadas a partir de *towpregs* e PCT fabricados na linha de produção de pré-impregnados desenvolvida. As referências das placas ensaiadas bem como as condições de fabrico dos pré-impregnados que lhes deram origem encontram-se compiladas no Anexo II.

De cada placa, cortaram-se três provetes que foram submetidos a ensaios de flexão em três pontos na direcção das fibras, de acordo com o procedimento descrito no parágrafo 4.4.3.2 numa máquina de ensaios universal Instron 4208. Todos os ensaios foram efectuados a uma velocidade 2 mm/min e usando uma distância entre apoios de 80 mm.

Os teores volúmicos de fibras foram determinados em cada placa de acordo com o procedimento referido no parágrafo 4.4.5 do capítulo IV. Os resultados médios obtidos podem também ser consultados no Anexo II.

Como exemplo, na Fig.6.34 apresenta-se as curvas força/deflexão para os três provetes de placas transformadas a partir de *towpregs* fabricados nas condições típicas referidas no parágrafo 6.2.1 (provetes com a referência Towa no Anexo II). Como se pode observar todos os provetes apresentaram um comportamento, com uma fase inicial em que se verifica uma dependência quase linear entre a carga e a deflexão. O módulo de elasticidade à flexão foi obtido através da Eq. (4.30) utilizando o declive da recta que pelo método dos mínimos quadrados melhor aproximava os resultados experimentais nesta zona linear da curva.

A tensão de rotura foi obtida a partir da Eq. (4.28) utilizando o valor máximo da força obtido no ensaio.

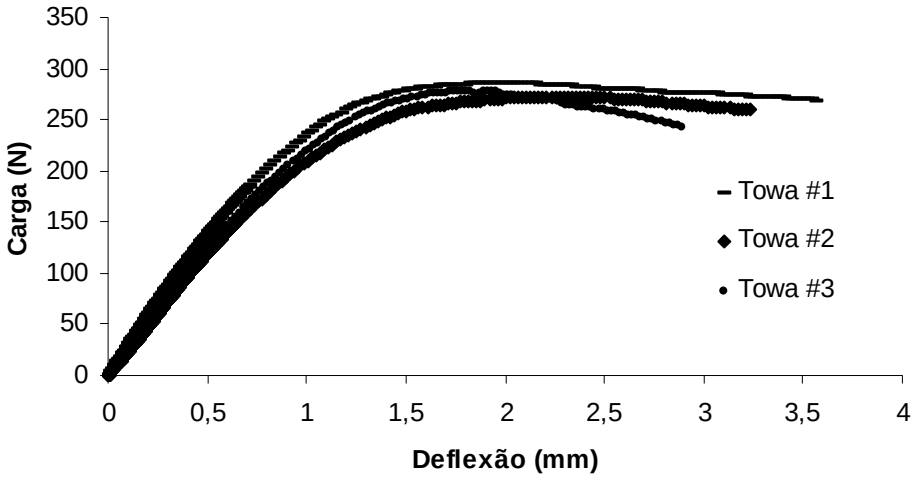


Figure 6.34 – Curvas do ensaio de flexão em três pontos para os provetes referência Towa.

Na Tabela 6.14 apresentam-se os melhores resultados médios das propriedades mecânicas em flexão obtidos nas placas transformadas a partir de *towpregs* e PCTs. Tanto o *towpreg* como o PCT usados na transformação das placas foram fabricados nas condições típicas referidas no parágrafo 6.2.1 deste capítulo.

Tabela 6.14 Propriedades mecânicas em flexão das placas transformadas a partir de *towpregs* e PCTs

Pré-impregnado	**Propriedade**	
	Módulo em flexão E_1 (GPa)	**Tensão rotura X** (MPa)
Towpreg	24,0±3,3	105,0±10,5
PCT	29,9±2,7	160,2±7,5

Como se constata pelos resultados, obtiveram-se melhores propriedades mecânicas e menor dispersão de resultados com o PCT do que com o *towpreg*. Como já se referiu anteriormente, este facto resulta da melhor impregnação que é conseguida com a utilização do PCT.

6.3.4.2 Determinação das propriedades das placas em tracção

Os ensaios de tracção foram realizados de acordo com o procedimento descrito no capítulo IV a partir de cinco provetes rectangulares idênticos aos usados nos ensaios de flexão em três pontos e cortados de placas realizadas a partir de *towpreg* obtidos utilizando-se os parâmetros de fabrico típicos. Foi utilizada uma velocidade de ensaio de 1 mm/min e um extensómetro com 10 mm de comprimento de referência para a medição dos deslocamentos.

A tabela seguinte resume os valores encontrados para as propriedades mecânicas.

Tabela 6.15. Propriedades à tracção na direcção das fibras laminados produzidas de *towpreg*

Propriedade	**Unidade**	**Média**	**Desvio padrão**
Módulo de elasticidade	GPa	34,1	5,8
Tensão de rotura	MPa	187,8	12,1
Teor mássico de fibras	%	13,7	0,20

Não foram considerados os resultados obtidos para as propriedades na direcção perpendicular às fibras uma vez que os provetes obtidos, sendo muito frágeis, conduziram a uma elevadíssima dispersão de resultados.

6.3.4.3 Comparação entre as propriedades mecânicas obtidas nas placas produzidas e as teoricamente previsíveis

6.3.4.3.1 Previsão teórica das propriedades mecânicas das placas

As propriedades mecânicas das placas obtidas por compressão a quente podem ser previstas utilizando-se a teoria clássica dos laminados (TCL). Se se compararem os valores obtidos experimentalmente com os previstos com base nos cálculos obtidos com utilização da TCL, pode obter-se uma ideia do desempenho dos compósitos obtidos. As diferenças entre os valores previstos e os obtidos poderão ficar a dever-se a, nomeadamente, desalinhamentos de fibras, existência de vazios ou a uma fraca adesão entre as fibras e o polímero.

As propriedades das fibras e do polímero utilizado no fabrico do *towpreg* e PCT podem ser utilizadas na previsão das propriedades mecânicas nas direcções das fibras e perpendicularmente a estas de laminados unidireccionais utilizando-se as expressões definidas no capítulo III.

Para o cálculo das referidas propriedades da camada dos laminados compósitos segundo as direcções principais foram utilizadas os seguintes valores para as propriedades relevantes da fibra e matriz polimérica utilizadas: v_f = 0,64, E_f = 62,5 GPa, X_f = 1,17 GPa, υ_f = 0,18, E_p = 0,98 GPa, X_p = 19 MPa, υ_p = 0,21 e S_p = 9,5 MPa..

Os valores referidos para o módulo de elasticidade e resistência mecânica da fibras de vidro foram já determinados experimentalmente em [260]. Como os ensaios de flexão em três pontos/tracção foram realizados com uma distância entre apoios/distância entre amarras de 80 mm, o valor da resistência mecânica das fibras foi estimado a partir dos valores obtidos em [260] apresentados no anexo I, para essa distância.

Considerando que o polímero utilizado apresenta um comportamento isotrópico e uma rotura dúctil aplicou-se o critério de cedência de Tresca no cálculo da tensão de rotura por corte do polímero (S_p). O referido critério estima a tensão de rotura por corte como sendo metade do valor da tensão de rotura à tracção (X_p).

A tabela seguinte resume e compara os valores calculados com recurso à teoria clássica dos laminados (TCL) e os obtidos experimentalmente nos ensaios de flexão com os laminados realizados a partir de *towpreg* e PCT produzidos no equipamento protótipo com os parâmetros típicos de fabrico anteriormente referidos.

Tabela 6.16 Propriedades em flexão no plano, de laminados compósitos unidireccionais de FV/PP

	Propriedade						
Unidade	Módulo longitudinal E_1 (GPa)	Módulo transv. fibras E_2 (GPa)	Módulo transversal G_{12} (GPa)	Coeficiente de Poisson ν_{12} -	Tensão rot. longitudinal **X** (MPa)	Tensão rot. transversal **Y** (MPa)	Tensão rot. corte **S** (MPa)
TCL	40,1	2,65	1,08	0,19	756	5,12	8,00
Experimental PCT	29,9±2,7	-	-	-	160,2±7,5	-	-
Experimental *Towpreg*	24,0±3,3	1,3±0,2	-	-	105,0±10,5	5,0±1,0	-

NOTA: os índices 1 e 2 referem-se ás direcções das fibras e transversal a estas, respectivamente.

Na tabela anterior assumiu-se que o laminado tem as fibras perfeitamente alinhadas. Numa primeira análise, as propriedades experimentais obtidas são inferiores ás previstas. Os valores relativamente baixos encontrados para os módulos podem indiciar uma falta de adesão entre as fibras e a matriz polimérica. Por outro lado, o muito baixo valor encontrado para a tensão de rotura longitudinal pode estar relacionado com o desalinhamento das fibras do laminado.

Na realidade, como referido no capítulo IV e fruto da técnica utilizada para produzir a pré-forma utilizada para se obter o laminado compósito final verifica-se um desalinhamento de fibras de cerca de 4º,conduzindo desse modo a um laminado real do tipo $[\ 4^o\ ,\ -4^o\ ]_n$. Este desalinhamento das fibras vai conduzir a uma muito significativa redução das propriedades mecânicas na direcção longitudinal. Uma melhor estimativa destas propriedades pode conseguir-se utilizando-se novamente a TCL, considerando-se agora a existência do laminado compósito [4º , -4º] referido. Uma vez que o laminado é anti-simétrico, a matriz de rigidez [B] será nula, pelo que não existirá interacção entre os esforços de membrana e flexão. Ainda para este laminado, verifica-se existir uma identidade entre as matrizes de rigidez de flexão e membrana ([D] e [A]), pelo que as propriedades obtidas podem ser directamente comparados com as de flexão. Utilizando-se o software ESAComp e sabendo-se que a espessura média dos laminados produzidos é de cerca de 5 mm, obteve-se a seguinte matriz de rigidez normalizada:

$$\left[A^*\right] = \begin{bmatrix} 39{,}8 & 0{,}69 & 0 \\ 0{,}69 & 2{,}66 & 0 \\ 0 & 0 & 1{,}26 \end{bmatrix} \text{(GPa)}$$

a respectiva matriz de flexibilidade normalizada é a seguinte:

$$\left[a^*\right] = \begin{bmatrix} 28{,}0 & -7{,}03 & 0 \\ -7{,}03 & 378 & 0 \\ 0 & 0 & 882 \end{bmatrix} (\times 10^{-6}\ \text{GPa}^{-1})$$

A partir dos valores das componentes da matriz de flexibilidade normalizada [a^*] é possível calcular as constantes de engenharia do laminado para o referencial xyz (referencial das solicitações) de acordo com o exposto no capítulo III:

E_x=35,7 GPa; E_y=2,64 GPa; G_{xy}=1,1 GPa; ν_{xy}=0,25; ν_{yx}=0,019.

Para se prever a rotura do laminado na direcção longitudinal considerou-se um estado de tensão de flexão σ_x^f. Calcularam-se as tensões principais nas direcções das fibras e transversalmente a estas e aplicou-se o critério de rotura de Tsai-Hill calculando-se então a tensão de rotura que causará o colapso da primeira lâmina (σ_x^{rot}). Utilizou-se o mesmo procedimento para se obter uma estimativa da tensão de rotura transversal ás fibras, aplicando-se assim ao laminado um estado de tensão em flexão (na sua direcção transversal) σ_y^f.

A iminência da rotura na direcção longitudinal ocorre para uma tensão de flexão aplicada ao laminado de cerca de 212 MPa. Para esta tensão, as correspondentes tensões principais na parte inferior da camada solicitada à tracção (ambas as camadas entram em rotura em simultâneo) é a seguinte (referencial da camada, 123):

σ_1= 220 MPa σ_2= 0,04 MPa τ_{12}= 7,66 MPa

Na direcção transversal, a iminência da rotura ocorre para uma tensão de flexão de 5,1 MPa. Nestas condições, as tensões principais na parte inferior da camada solicitada à tracção para o referencial da camada serão:

σ_1= -0,01 MPa σ_2= 5,08 MPa τ_{12}= -0,32 MPa

Para se evidenciar o modo de rotura do laminado, são explicitados na tabela seguinte os termos da equação de Tsai-Hill apresentada no capítulo III.

Tabela 6.17 Rácios da equação de Tsai-Hill na rotura em flexão

Direcção	**Rácios da equação de Tsai-Hill**			
	$\left(\frac{\sigma_1}{X}\right)^2$	$\left(\frac{\sigma_2}{Y}\right)^2$	$\left(\frac{\tau_{12}}{S}\right)^2$	$\frac{\sigma_1\sigma_2}{X^2}$
Longitudinal	0,085	$6{,}1\cdot10^{-5}$	0,92	0,012
Transversal	$1{,}7\cdot10^{-10}$	0,98	0,0016	$-6{,}7\cdot10^{-5}$

Da observação da tabela anterior resultam agora claras as seguintes constatações:

- No caso da rotura longitudinal do laminado as tensões de corte são praticamente as únicas responsáveis pelo colapso. Como a resistência do laminado ao corte é baixa se comparada com a sua resistência longitudinal, percebe-se como um pequeno desalinhamento de fibras pode reduzir

substancialmente a resistência do laminado. Nos ensaios de flexão efectuados este modo de rotura foi efectivamente o observado.

- No caso da rotura transversal às fibras, o modo de rotura observado nos ensaios foi o devido a tensões normais, também em acordo com o resultado que transparece da análise da tabela 6.17 onde a resistência transversal é o factor dominante.

Para se poder comparar os valores experimentais obtidos para a tensão de rotura à tracção é necessário repetir todo o procedimento anterior, utilizando-se agora uma solicitação de tracção. Na direcção longitudinal a iminência da rotura, segundo o critério de Tsai-Hill, acontecerá em simultâneo nas duas camadas, no exterior do laminado, para uma tensão (σ_x) valendo somente 81 MPa. Na direcção transversal a rotura acontece nas duas camada em simultâneo, quando a tensão aplicada (σ_y) valer cerca de 5,1 MPa.

Na tabela 6.18 podem encontrar-se os rácios da equação de Tsai-Hill para a rotura em tracção.

Tabela 6.18 Rácios da equação de Tsai-Hill na rotura em tracção

Direcção	**Rácios da equação de Tsai-Hill**			
	$\left(\frac{\sigma_1}{X}\right)^2$	$\left(\frac{\sigma_2}{Y}\right)^2$	$\left(\frac{\tau_{12}}{S}\right)^2$	$\frac{\sigma_1\sigma_2}{X^2}$
Longitudinal	0,0089	0,019	0,98	$8{,}8\cdot10^{-5}$
Transversal	$3{,}0\cdot10^{-8}$	0,98	0,0023	$1{,}15\cdot10^{-6}$

De modo idêntico ao que aconteceu com os resultados obtidos considerando-se a flexão do laminado, quando este é ensaiado em tracção, na direcção das fibras, verifica-se que o desalinhamento das mesmas conduz a uma redução muito substancial da resistência mecânica e que o modo de rotura é quase só devido aos esforços de corte. Na direcção transversal, a rotura ocorre devido aos esforços normais.

A tabela 6.19 resume os resultados obtidos para as propriedades do laminado considerando-se o desalinhamento das fibras.

Tabela 6.19 Propriedades do laminado com fibras desalinhadas calculadas segundo a TCL

	Propriedade					
Unidade	Módulo à flexão (GPa)	Módulo à tracção (GPa)	Coeficiente de Poisson -	Módulo de corte (GPa)	Tensão de rotura flexão (MPa)	Tensão de rotura tracção (MPa)
Propriedades direcção - x	35,7	35,7	0,25	1,1	212	81
Propriedades direcção - y	2,64	2,64	0,019		5,1	5,1

Os resultados detalhados em termos de tensões e deformações em cada camada do laminado podem ser vistos no anexo III.

6.3.4.3.2 Comparação entre propriedades mecânicas experimentais e previstas nas placas transformadas por compressão

Como se pode constatar da análise do parágrafo anterior, os valores experimentais obtidos (bem como os previstos) para a tensão de rotura na direcção perpendicular às fibras de reforço são muito reduzidos. Este facto inviabiliza a aplicação deste tipo de laminados unidireccionais na maioria das aplicações práticas de engenharia.

Os valores experimentais obtidos para as propriedades na direcção das fibras podem ser utilizados para a caracterização de um laminado compósito. A tabela 6.20 compara os resultados experimentais obtidos na direcção das fibras com os calculados considerando-se o desalinhamento das mesmas.

Tabela 6.20 Comparação das propriedades obtidas com as calculadas considerando-se o desalinhamento das fibras

Unidades	Módulo de flexão (GPa)	Módulo de tracção (GPa)	Tensão de rotura flexão (MPa)	Tensão de rotura tracção (MPa)
Calculado	35,7	35,7	212	81
Experimental PCT	29,9	-	160,2	-
Experimental *towpreg*	24,0	34,1	105,0	187,8

Como se pode observar, o módulo de elasticidade na direcção das fibras, medido em tracção, de laminados produzidos de *towpreg* é muito semelhante ao calculado. Já os valores obtidos para o módulo de elasticidade mas agora medidos em flexão são inferiores aos esperados, sendo melhores no caso de laminados produzidos de PCT. Relativamente à resistência mecânica, a tensão de rotura em tracção medida nos laminados produzidos de *towpreg* é superior à estimada. A tensão de rotura medida em flexão em laminados produzidos de towpreg e PCT é substancialmente superior nestes últimos. O seu valor calculado esperado é, agora, substancialmente inferior ao calculado supondo todas as fibras alinhadas.

Por fim, refira-se que o valor do módulo de elasticidade é pouco afectado pelo desalinhamento das fibras, ao contrário do que acontece se se considerar a tensão de rotura.

6.3.4.4 Observação ao microscópio electrónico das placas transformadas por compressão a quente

Com recurso a observações obtidas com o microscópio electrónico de varrimento (SEM) seguindo uma técnica já descrita no capítulo IV observaram-se placas consolidadas fabricadas por compressão a partir de *towpreg* produzidos com os parâmetros típicos de processamento.

As figuras seguintes 6.35 e 6.36 são representativas dos resultados obtidos e mostram duas fotografias obtidas a partir de amostras de placas, a primeira mostrando a sua superfície e a outra um corte ao longo da sua espessura.

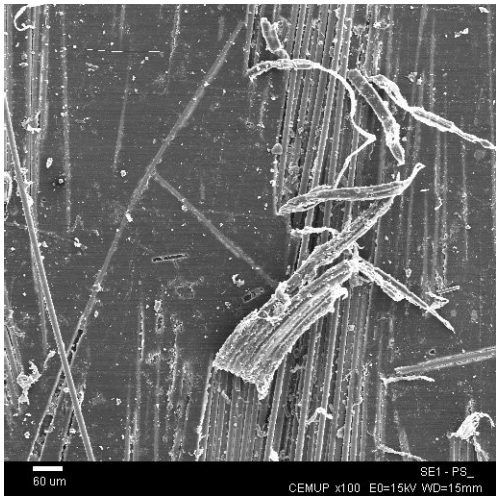


Figura 6.35 – Superfície de uma placa consolidada sob microscopia electrónica de varrimento(× 100).

Como se pode constatar por análise da Fig. 6.35, o polímero está completamente espalhado nas fibras, existindo, no entanto, zonas onde o filme superficial de polímero foi arrancado das fibras, indiciando uma má adesão entre as referidas fibras e o polímero. Possivelmente, o polímero foi arrancado das fibras no momento em que se desmoldou a placa da cavidade do molde. É possível constatar ainda alguns desalinhamentos das fibras.

A figura 6.36 apresenta uma placa laminada quando observada segundo a sua espessura.

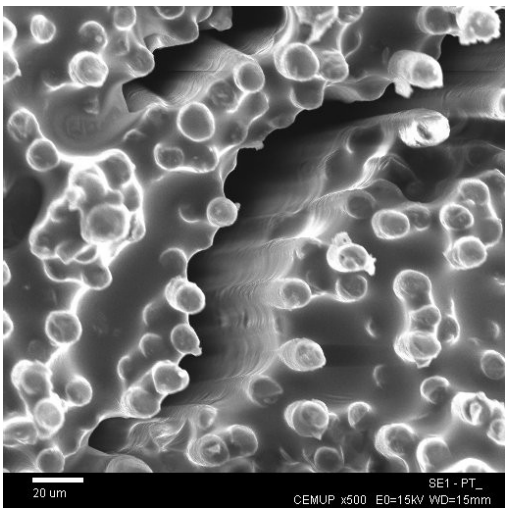


Figura 6.36 – Corte ao longo da espessura de placa laminada sob microscopia electrónica (× 500).

Neste caso verifica-se igualmente que o polímero se espalhou bem ao longo das fibras, existindo, no entanto, zonas com vazios correspondentes a descolamentos do polímero das fibras, originados provavelmente no corte das amostras. Mais uma vez se verifica uma fraca adesão do polímero ás referidas fibras.

As imagens de microscópio obtidas com amostras de placas produzidas a partir de PCT revelaram-se perfeitamente idênticas as anteriormente referidas pelo que não as apresentaremos.

6.4 Consolidação dos pré-impregnados por enrolamento filamentar

A partir dos pré-impregnados fabricados neste trabalho, produziram-se diversos tubos de matriz termoplástica reforçada com fibras de vidro usando o equipamento de enrolamento filamentar convencional para compósitos termoendurecíveis alvo das adaptações detalhadamente descritas no parágrafo 5.2 do capítulo V. Trata-se de uma tecnologia especialmente interessante para transformar directamente os *towpregs* e PCTs produzidos neste estudo por permitir gerar geometrias complexas a partir de mechas de fibras contínuas. Relativamente à compressão a quente, assegura um ciclo produtivo bastante mais reduzido em virtude da maior rapidez de processamento o que coloca problemas de consolidação bastante mais complexos devido aos grandes gradientes térmicos a que o material tem de ser sujeito.

Neste subcapítulo, apresenta-se um estudo da influência das diferentes variáveis de processamento na produção e no desempenho mecânico dos compósitos de matriz termoplástica tubulares produzidos a partir dos pré-impregnados fabricados nas condições anteriormente descritas no parágrafo 6.2.

6.4.1 Condições de processamento dos tubos FV/PP por enrolamento filamentar

Alimentando o equipamento de enrolamento filamentar sempre com apenas uma bobina de *towpreg* ou PCT, todos os tubos de matriz termoplástica reforçada com fibras de vidro contínuas foram produzidos sobre um mandril em aço com diâmetro exterior de 80 mm. Programou-se o equipamento por forma a garantir que todas as seis camadas de mechas contínuas de pré-impregnado fossem empilhadas com as fibras alinhadas na direcção circunferencial ($\approx 89^{o}$) e para obter tubos que apresentassem uma espessura de total parede de, aproximadamente, 3 mm. Na Fig. 6.37 apresenta-se uma fotografia de um dos tubos produzidos.

Figura 6.37 Tubo produzido de towpreg por enrolamento filamentar.

Na Tabela 6.21 apresentam-se os limites de variação das condições de processamento usados no fabrico dos tubos de FV/PP.

Tabela 6.21 Condições operatórias usadas durante enrolamento filamentar dos tubos

Parâmetro	Unidade	Valor
Velocidade de rotação do mandril	r.p.m.	3,3 - 12
Temperatura de consolidação	ºC	240 - 300
Temperatura de pré-aquecimento	ºC	200
Pressão de consolidação	MPa	0,2 e 0,5
Tensão nas fibras	N	10
Temperatura do mandril	ºC	Ambiente e 200

No anexo IV apresentam-se o procedimento usado para operar o equipamento de enrolamento filamentar durante o fabrico dos anéis tubulares, bem como um exemplo de um dos programa em linguagem CNC – ISO.

No sentido de se determinar a "janela de processamento", produziu-se o conjunto de anéis tubulares que se encontram referenciados nas Tabelas 6.22 e 6.23. Enquanto que os vinte tubos referenciados na Tabela 6.22 foram produzidos mantendo uma pressão de consolidação de 0,2 MPa, aumentou-se essa pressão para os 0,5 MPa durante enrolamento dos restantes dez que se apresentam na Tabela 6.23. As tabelas anteriores apresentam também as restantes variáveis usadas na produção dos tubos.

Tabela 6.22 Condições de processamento usados no enrolamento dos tubos produzidos com uma pressão de consolidação de 0,2 MPa

Ref. do tubo	Temperatura de consolidação (ºC)	Velocidade do mandril (r.p.m.)	Ref. do tubo	Temperatura de consolidação (ºC)	Velocidade do mandril (r.p.m.)
Split2a	240	3,3	**Split2**k	280	6,6
Split2b	240	4,4	**Split2**l	280	8,8
Split2c	240	5,5	**Split2**m	280	9,9
Split2d	240	6,6	**Split2**n	280	11
Split2e	240	7,7	**Split2**o	300	6,6
Split2f	260	4,4	**Split2**p	300	7,7
Split2g	260	6,6	**Split2**q	300	8,8
Split2h	260	8,8	**Split2**r	300	9,9
Split2i	260	9,9	**Split2**s	300	11
Split2j	280	5,5	**Split2**t	300	12

Tabela 6.23 Condições de processamento usados no enrolamento dos tubos produzidos com uma pressão de consolidação de 0,5 MPa

Ref. do tubo	Temperatura de consolidação (ºC)	Velocidade do mandril (r.p.m.)	Ref. do tubo	Temperatura de consolidação (ºC)	Velocidade do mandril (r.p.m.)
Split5a	200	2,2	**Split5**g	240	8,8
Split5b	200º	3,3	**Split5**h	260	6,6
Split5c	200	4,4	**Split5**i	260	8,8
Split5d	240	5,5	**Split5**j	260	9,9
Split5e	240	6,6	**Split5**k	260	11
Split5f	240	7,7	-	-	-

Como anteriormente foi referido, no enrolamento filamentar a consolidação dos pré-impregnados é bastante condicionada pela elevada rapidez de processamento que é imposta. De facto, se o tempo de permanência do pré-impregnado na zona de consolidação for estimado pela Eq. (3.43) do capítulo III, considerando um rolete com diâmetro de 40 mm, uma velocidade de rotação do mandril de 10 r.p.m. e uma diferença de altura do pré-impregnado antes e após consolidação de 2 mm, obtém-se um valor de apenas 0,4 segundos.

Para valores de tempo de permanência tão pequenos torna-se necessário garantir que a viscosidade do termoplástico é suficientemente baixa para que se obtenha uma impregnação razoável do reforço. Como isso só acontecerá se se mantiver uma temperatura suficientemente alta durante a deposição do pré-impregnado no mandril, considerou-se que a utilização do mandril aquecido pelo interior, descrito

com maior detalhe no parágrafo 5.2.5 do capítulo V, poderia conduzir a uma melhor impregnação e, consequentemente, à obtenção de propriedades mecânicas superiores nos tubos produzidos.

Assim, para que também se verificasse a influência da utilização do mandril aquecido nas propriedades das peças finais, produziram-se alguns tubos com o mandril aquecido à temperatura de 200 ºC. Esta temperatura permitia produzir os tubos sem que ocorresse degradação da matriz dado ter-se verificado que a 200ºC, a deterioração do PP só acontecia ao fim de 16 min nos ensaios realizados no DSC apresentados no parágrafo 6.1.1.5.1 do presente capítulo.

6.4.2 Determinação das propriedades mecânicas em tracção dos tubos através de ensaios de 'Split-disk'

Para determinar a tensão de rotura e o módulo de elasticidade em tracção na direcção circunferencial dos tubos produzidos, cortaram-se transversalmente anéis tubulares com largura aproximada de 6 mm que se sujeitaram a ensaios de "split-disk", de acordo com a norma ASTM D2290 e o procedimento descrito no parágrafo 4.4.4.1 do capítulo IV.

Para realizar estes ensaios, que simulam uma solicitação na parede dos anéis muito semelhante da que resulta da aplicação de uma pressão interna ao tubo, instalou-se na máquina de universal de ensaios Instron 4208 o dispositivo especialmente projectado para o efeito que se mostra na Figura 6.38 e de que se apresenta um desenho detalhado de construção no Anexo VI.

Figura 6.38 Dispositivo utilizado nos ensaios de split-disk.

Para determinar o módulo de elasticidade nos anéis tubulares tornava-se necessário medir a deformação da sua parede com algum rigor. Para o efeito, de acordo com o procedimento detalhadamente descrito no parágrafo 4.4.4.1.2, instalaram-se extensómetros M & M, tipo EA-I3-I20LZ-120, com comprimento inicial de 3 mm na parede exterior dos anéis tubulares.

Os ensaios de "split-disk" foram conduzidos a uma velocidade de deslocamento entre amarras de 1 mm/min.

Na Figura 6.39 mostra-se uma curva típica força versus deslocamento obtida num dos ensaios de "split-disk".

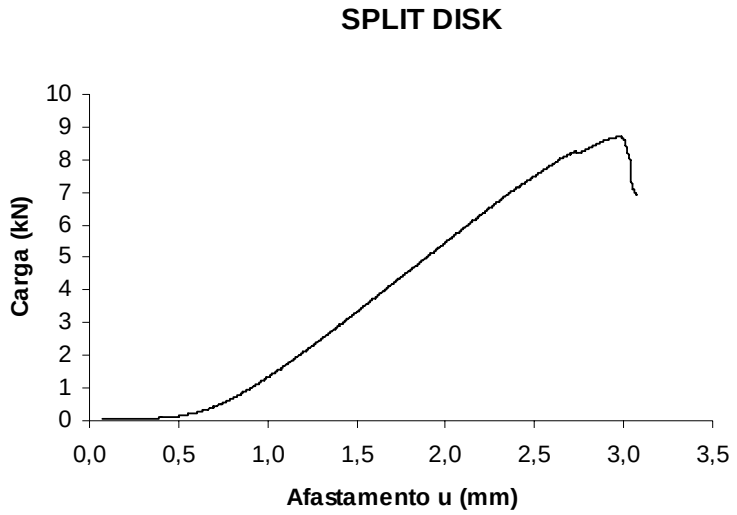


Figura 6.39 Curva típica obtida nos ensaios de split-disk.

Como se pode observar, após uma fase inicial em que se verifica um acomodamento entre a amarra e o anel tubular sujeito a ensaio, verificou-se existir uma dependência quase linear entre a carga e deslocamento das amarras até que se atingisse a rotura.

Deve-se ainda referir que a tensão de rotura na direcção circunferencial obtida nos ensaios de "split-disk" pode ser directamente relacionada com a pressão interior que o tubo pode suportar (pressão de rebentamento), através da Eq. (3.111) referida no capítulo III, isto é:

$$\sigma_\theta = \frac{p_i r_i}{r_e - r_i} \tag{6.34}$$

em que p_i é a pressão interior aplicada, σ_θ a tensão circunferencial na parede, r_i o raio interior do tubo (igual a 40 mm) e r_e o seu raio exterior.

No Anexo IV são apresentados os valores da pressão de rebentamento correspondentes às tensões de rotura circunferencial obtida em cada ensaio realizado.

De acordo com os valores aí referidos, obteve-se para a pressão média de rebentamento (média de todos os resultados obtidos) o valor de 29,3 MPa. O valor mais elevado da pressão de rebentamento corresponde aos provetes com a referência Split2f e é de 33,8 MPa. O menor valor da pressão de rebentamento (20,1 MPa) foi obtido com os provetes referência Split5d.

Para determinar o módulo de elasticidade circunferencial dos tubos ensaiaram-se três provetes processados nas condições referenciadas na Tabela 6.23 como Split5e, de acordo com o procedimento

de ensaio descrito no parágrafo 4.4.4.1 do capitulo IV. Carregaram-se os provetes até que se atingisse uma deformação de cerca de 10 % e procedeu-se, seguidamente, à sua descarga. Registaram-se os valores da deformação medida pelo extensómetro durante este ciclo. Na Figura 6.40 mostra-se uma curva típica tensão/deformação obtida a partir de um ensaio realizado.

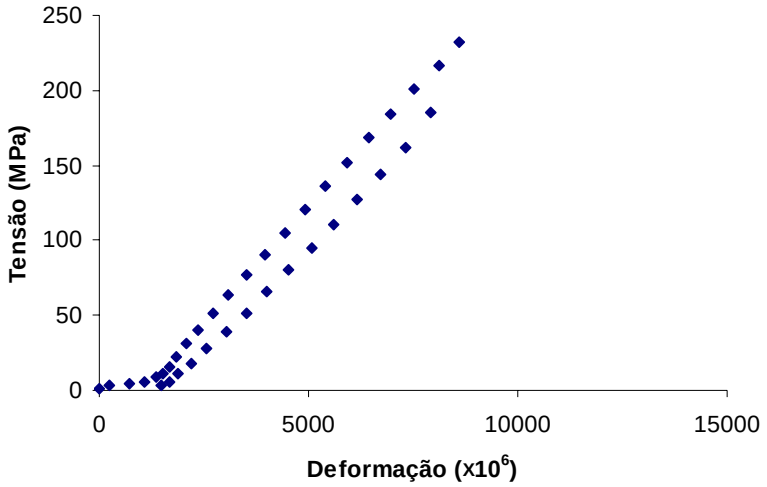


Figura 6.40 Curva típica tensão deformação obtida com utilização de extensómetro.

Como se pode observar na figura anterior, verifica-se uma certa histerese que resulta essencialmente do atrito gerado entre o provete e os discos do dispositivo de ensaio. A determinação do módulo de elasticidade circunferencial, fez-se a partir dos valores do declive médio das duas curvas obtidas em cada ensaio, a de carregamento e a de descarregamento. Os valores do declive foram determinados através da aproximação dos dados experimentais por rectas usando o método no intervalo entre os 2,5 e os 10 % de deformação, onde se verificou que todos os provetes apresentaram uma relação muito aproximadamente linear entre a tensão e a deformação.

A Tabela 6.24 resume os resultados obtidos nos três provetes ensaiados.

Tabela 6.24 Módulos de elasticidade obtidos nos ensaios de "split-disk" com extensómetros

Ref.	**Largura**	**Espessura**	**Tensão de rotura**	**Módulo experimental**	**Módulo calculado**	**Erro relativo (módulo)**
	(mm)	(mm)	(MPa)	(GPa)	(GPa)	(%)
Ext1	5,5	2,0	375,0	30,1	18,8	37,5
Ext2	5,7	1,8	317,7	29,9	19,6	34,4
Ext3	6,2	1,8	387,4	25,4	20,7	18,5
média	**5,8**	**1,9**	**360,0**	**28,5**	**19,7**	

O módulo de elasticidade calculado foi determinado a partir das Eq. (3.115) e (3.116) do capitulo III e considerando ainda que a deformação circunferencial pode ser estimada por:

$$\varepsilon_\theta = \frac{\Delta u}{\pi r_e} \tag{6.35}$$

onde ε_θ representa a deformação circunferencial, Δu o afastamento e r_e o raio do provete tubular.

Na última coluna da Tabela 6.24 apresenta-se o valor do erro relativo entre o módulo calculado e o módulo obtido experimentalmente.

Da análise da Tabela anterior, resulta que os valores de deformação determinados a partir da distância entre as amarras, afastamento *u*, são bastante superiores aos reais. No entanto, como a utilização de extensómetros é bastante dispendiosa, em certas aplicações práticas, poder-se-á estimar o valor do módulo de elasticidade através das expressões referidas.

Utilizando-se as mesmas condições de fabrico da amostra referenciada como split2p, produziu-se um tubo com o mandril aquecido (já apresentado anteriormente no capítulo V parágrafo 5.2.5), a cerca de 200 ºC. Deste tubo retiraram-se três provetes que se submeteram a ensaio para determinação das respectivas tensões de rotura. os resultados obtido apresentam-se na Tabela 6.25, que a seguir se mostra.

Tabela 6.25 Resultados obtidos nos ensaios de "split-disk" de com o mandril aquecido

Ref.	**Largura** (mm)	**Espessura** (mm)	**Carga de rotura** (kN)	**Tensão de rotura** (MPa)
Maq1	7,0	3,5	23,2	473,5
Maq2	7,0	3,4	22,0	462,2
Maq3	7,0	3,5	23,1	471,4
média	**7,0**	**3,5**	**22,8**	**469,0**

Comparando os resultados obtidos para a tensão de rotura das amostras tubulares produzidas nas condições ref. Split2p sem o mandril aquecido (461,9 MPa, como se pode verificar na tabela IV.1 do anexo IV) com as amostras cujos resultados se apresentam na tabela 6.25, e que foram produzidas com os mesmos parâmetros de fabrico, tendo-se apenas mantido durante toda a produção o mandril a cerca de 200 ºC, verifica-se que se obtiveram praticamente os mesmos valores. Deste modo o aquecimento do mandril, pelo menos à temperatura estudada não parece influenciar a tensão de rotura.

Como o valores máximos da tensão de rotura se obtiveram nas amostras split2q, as respectivas condições de processamento foram as seleccionadas como típicas para serem utilizadas no fabrico dos tubos sujeitos a ensaios de compressão diametral e de corte interlaminar que se apresentam mais à frente nos parágrafos 6.4.3 e 6.4.4, respectivamente. O valor médio da tensão de rotura determinado para os tubos processados nestas condições, 555,7 MPa, não difere significativamente do valor teórico esperado, calculado pela fórmula aproximada da Eq. (3.82) apresentada no capítulo III (756 MPa). A pressão de rebentamento correspondente à tensão obtida estima-se em cerca de 33,3 MPa, o que se pode considerar excelente para um tubo com uma espessura aproximada de parede de 2,4 mm.

Realizaram-se, ainda, alguns ensaios preliminares em tubos produzidos a partir dos PCT nas condições de fabrico típicas referidas anteriormente. Verificou-se que se obtiveram valores de tensão de rotura circunferencial semelhantes aos determinados nos tubos fabricados a partir de *towpregs* para velocidades de processamento 5 vezes superiores. Este pré-impregnado, embora mais rígido e, portanto, mais difícil de manusear e enrolar parece poder vir a ser uma excelente alternativa para tecnologias que exijam velocidades de consolidação muito elevadas, como acontece no enrolamento filamentar.

6.4.2.1 Influência das variáveis de processamento nas propriedades mecânicas dos tubos

Muito embora os tubos processados em condições diferentes que se encontram referenciados nas Tabela 6.22 e 6.23 não apresentem diferenças muito significativa relativamente ao teor dos constituintes por terem sido produzidos a partir de pré-impregnados fabricados nas mesmas condições, a influência das variáveis de processamento na resistência mecânica dos tubos é aqui apresentada em termos normalizados. Assim, à semelhança do se fez para estudo das placas consolidadas por compressão a quente, a comparação dos valores de resistência mecânica obtidos experimentalmente nas diferentes condições de processamento é a seguir efectuada em termos normalizados. Neste caso, também a Eq. (6.8) apresentada no parágrafo 6.2.4.2 foi utilizada para calcular a resistência mecânica normalizada, σ^*, obtida experimentalmente nos provetes.

Na Figura 6.41 apresenta a influência da velocidade de rotação do mandril na resistência mecânica de tubos, consolidados a com uma pressão de 0,2 MPa a quatro temperaturas diferentes: 240, 260, 280 e 300 (ºC). As curvas que se apresentam na figura representam os polinómios de 2º grau que, determinados pelo método dos mínimos quadrados, melhor aproximavam os resultados experimentais.

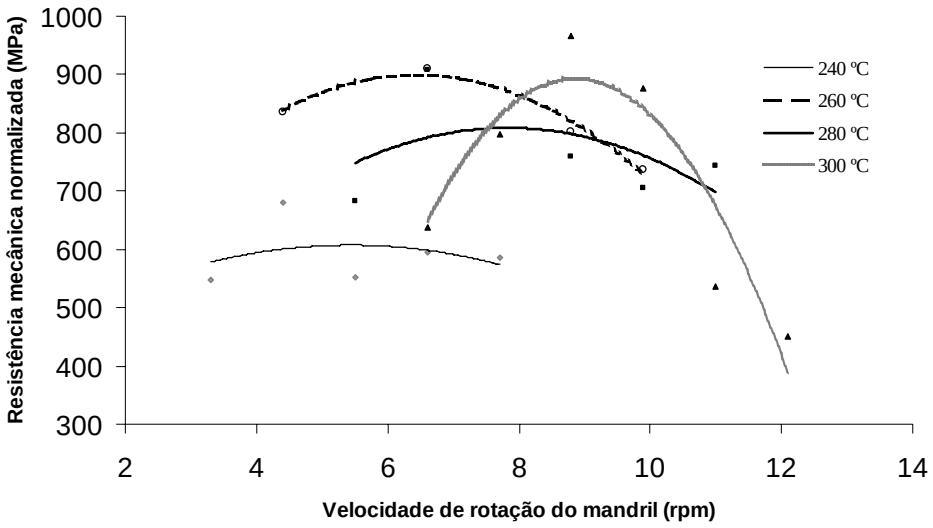


Figura 6.41 Influência da velocidade de rotação do mandril na resistência mecânica de tubos consolidados à pressão de 0,2 MPa e a quatro diferentes temperaturas.

Como a figura evidencia, os tubos consolidados a temperaturas inferiores a 260 ºC apresentaram uma resistência mecânica muito mais baixa. Este facto significa, provavelmente, que a impregnação incompleta.

Pode, ainda, observar-se que existe um valor da velocidade de processamento que, para cada temperatura de consolidação, que maximiza a resistência mecânica no tubo produzido. A cada temperatura de consolidação, a resistência do tubo decresce para as velocidades de processamento inferiores a esse valor óptimo, provavelmente devido à degradação que o polímero sofre em virtude do tempos de consolidação demasiado longos. Para velocidades de processamento mais elevadas, a diminuição da resistência do tubo indicia, por outro lado, um tempo insuficiente para que a impregnação se realize em boas condições.

Também se pode concluir que, genericamente, a temperaturas de consolidação entre os 260 e os 280 (ºC) se conseguem produzir tubos com boas propriedades mecânicas numa gama de velocidades de processamento bastante alargada. De facto, a janela de processamento torna-se bastante mais estreita quando se utiliza uma temperatura de consolidação de 300 ºC.

Quando se aumentou a pressão de consolidação para 0,5 MPa obtiveram-se os resultados mostrados na Fig. 6.42. Neste caso, utilizando-se pressões mais elevadas na consolidação baixaram-se naturalmente as temperaturas de processamento. À medida que a pressão de consolidação for aumentando menor será a temperatura necessária para conseguir a impregnação das fibras. Os ensaios foram realizados, neste caso, em tubos processados com três níveis de temperaturas de consolidação: 200, 240 e 260 (ºC).

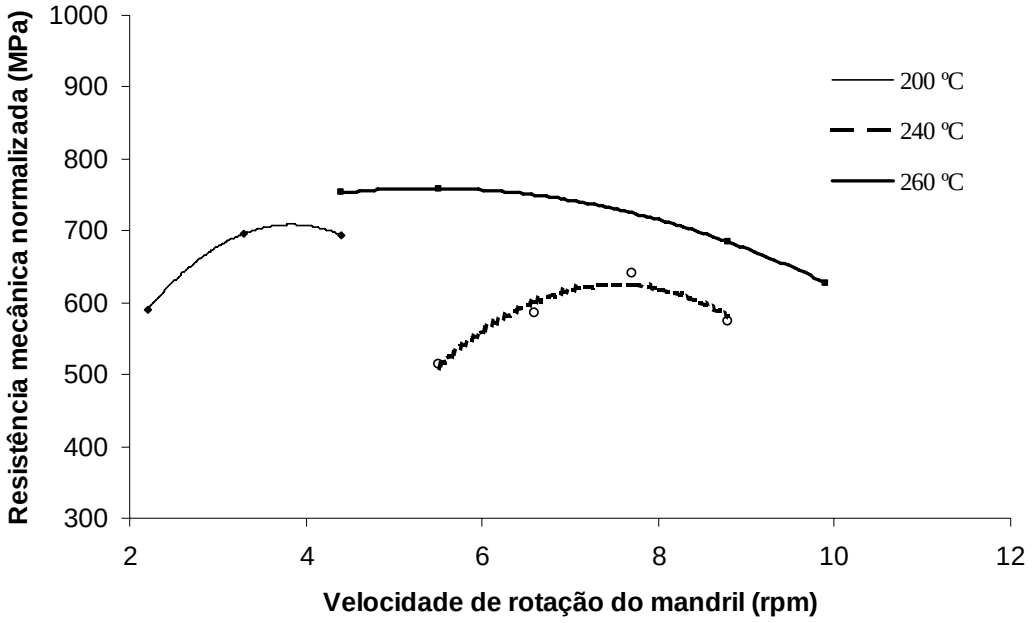


Figura 6.42 Influência da velocidade de rotação do mandril na resistência mecânica de tubos consolidados à pressão de 0,5 MPa e a três diferentes temperaturas.

Da análise da figura anterior pode concluir-se que se obtiveram os melhores resultados à temperatura de consolidação de 260 ºC. Similarmente ao que acontecia com os tubos processados a 0,2 MPa, verifica-se existir um valor óptimo da velocidade de processamento para cada temperatura usada na consolidação.

No entanto, comparando estes resultados com os obtidos à pressão de consolidação de 0,2 MPa, verifica-se que os tubos processados à pressão de 0,5 MPa apresentaram uma resistência mecânica inferior.

6.4.2.2 Janela de processamento

Dos resultados anteriormente expostos resulta que a combinação de parâmetros de fabrico por enrolamento filamentar mais interessante é a que se consegue com uma pressão de consolidação moderada (0,2 MPa), uma temperatura de consolidação entre 260 e 280 ºC, devendo a velocidade de rotação do mandril situar-se entre as 6 e as 9 r.p.m.

6.4.3 Determinação da rigidez circunferencial específica em compressão diametral

A rigidez circunferencial específica dos tubos fabricados foi determinada por ensaios de compressão diametral realizados de acordo com a norma EN 1228 e o procedimento descrito no parágrafo 4.4.4.2 do capítulo IV. Submeteram-se a ensaio três amostras constituídas por anéis tubulares cortados dos tubos produzidos nas condições típicas (que, como já foi referido, correspondem ás condições de fabrico dos provetes split2q) para cada uma das duas séries de ensaios realizadas. As referidas amostras tubulares foram cortadas com cerca de 20 mm de largura, tal como é indicado pela respectiva norma de ensaios.

Para uma das séries ensaiadas, os tubos foram produzidos com um mandril não aquecido, enquanto que na outra se usaram provetes tubulares fabricados com o mandril a cerca de 200 ºC. Para melhor comparar os resultados do módulo de elasticidade obtidos a partir deste ensaio com os determinados nos ensaios de “split-disk”, utilizou-se para cálculo do módulo de elasticidade a carga medida no momento em que se atingiu a deflexão estabelecida (correspondente a uma relação y/D = 0,03), em vez da que foi medida cerca de 2 minutos após se ter atingido aquela deflexão como se preconiza na norma EN 1228. Verificou-se, no entanto, que na prática foram muito reduzidas as diferenças encontradas entre os valores da carga medidos no momento em que se atingiu a deflexão estabelecida e os que foram obtidos dois minutos após se ter atingido essa deflexão (menor que 5 %).

Para que se garantisse a aplicação da deflexão requerida em menos de um minuto, utilizou-se uma velocidade de deslocamento do cabeçote da máquina de cerca de 2,5 mm/min em todos os ensaios realizadas.

Considerando que para a deflexão considerada, y/D = 0,03, o valor do coeficiente f é de 0,01935, utilizaram-se no cálculo da rigidez circunferencial específica e do módulo circunferencial do tubo as equações (4.35) e (4.37) do capítulo IV, respectivamente.

A Figura 6.43 apresenta uma curva típica obtida a partir destes ensaios de compressão diametral.

Os resultados médios obtidos nos ensaios realizados encontram-se resumidos na Tabela 6.26. No anexo IV podem ser encontrados todos os valores obtidos nestes ensaios de compressão diametral.

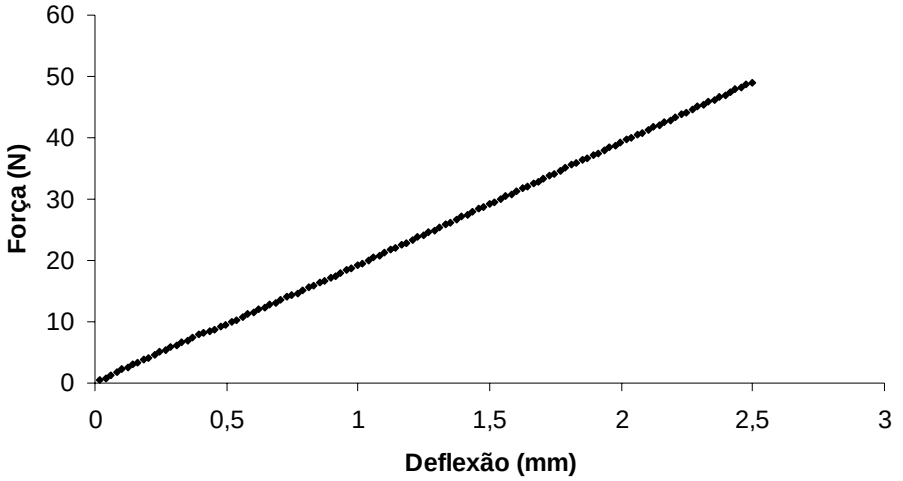


Figura 6.43 Curva típica força-deslocamento vertical obtida num ensaio de compressão diametral.

Tabela 6.26 Resultados médios obtidos nos ensaios de compressão diametral

Temperatura mandril (ºC)	**Espessura** (mm)		**Diâmetro médio** (mm)		**Rigidez específica** (kPa)		**Módulo circunferencial** (GPa)		**Módulo circunferencial teórico*** (GPa)
	média	D. P.	média	D. P.	média	D. P.	Média	D. P.	
ambiente	2,7	0,25	82,8	0,45	24,4	5,7	8,2	1,5	40,1
200	2,6	0,06	82,9	0,15	32,4	1,7	12,1	1,3	

* - Calculado como o módulo longitudinal de um laminado unidireccional fabricado a partir de *towpreg*.

Como se pode constatar da análise da tabela anterior, os resultados obtidos são bastante inferiores aos que se poderiam esperar teoricamente, sobretudo, para o caso dos tubos fabricados com o mandril não aquecido. Verifica-se assim, uma vez mais, que a utilização do mandril aquecido se traduziu numa melhoria muito significativa do valor do módulo circunferencial dos tubos, que passando dum valor de

8,2 GPa para cerca de 12,1 GPa, aumentou cerca de 1,5 vezes. Estes resultados parecem sugerir que a utilização do mandril aquecido permite melhorar consideravelmente a impregnação e consolidação da parede dos tubos fabricados.

Comparando os valores do módulo circunferencial obtidos nos ensaios de compressão diametral com aqueles que se determinaram em tracção nos ensaios de 'split-disk' com utilização de extensómetro descritos parágrafo anterior, constata-se que se mediram em tracção valores do módulo substancialmente superiores aos medidos em compressão (cerca de 2,4 vezes). Essa diferença aumenta ainda mais quando se comparam na Tabela 6.26 os resultados obtidos experimentalmente com os das previsões teóricas, sabendo-se que estas últimas são efectuadas para um laminado solicitado em tracção. Estas diferenças parecem sugerir que a solicitação de compressão é mais sensível à qualidade da impregnação e consolidação do estratificado que a em tracção.

6.4.4 Determinação da resistência ao corte interlaminar

Para determinação da sua resistência ao corte interlaminar amostras de tubos processados em duas condições diferentes foram submetidas ao ensaio de corte interlaminar descrito no parágrafo 4.4.4.3 do capítulo IV. Os dois tipos de tubos foram produzidos por enrolamento filamentar de *towpregs* usando, num dos casos, um mandril não aquecido e, no outro, o mandril à temperatura de cerca de 200 ºC.

Em cada um dos dois casos, submeteram-se três amostras a ensaio utilizando uma velocidade de deslocamento do cabeçote da máquina de ensaios de 1 mm/min, o que corresponde a um deslocamento efectivo na amostra de cerca de 2 mm/min. A carga foi aplicada a meio do braço, pelo que a força de corte efectivamente aplicada à amostra corresponde a metade da registada pela máquina de ensaios.

A Figura 6.44 seguinte apresenta uma curva típica obtida nestes ensaios, onde o deslocamento apresentado é o da máquina de ensaios.

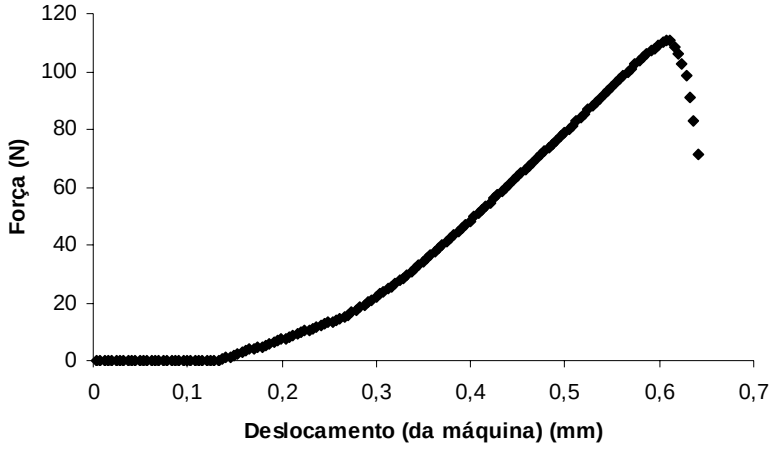


Figura 6.44 Curva típica força-deslocamento obtida nos ensaios de corte interlaminar.

O troço inicial horizontal da curva de ensaio deve-se à eliminação da folga, de cerca de 0,15 mm, que existe entre o rolete de aplicação de carga e o braço do dispositivo de ensaio. Eliminada essa folga verifica-se, uma vez mais, uma relação aproximadamente linear entre a força e o deslocamento.

A Tabela 6.27 apresenta os valores médios que foram determinados para a carga de rotura e, recorrendo à Eq. (4.40) do capítulo IV, para a tensão de rotura ao corte interlaminar. A Eq. (3.91) apresentada no capítulo III foi utilizada para estimar o valor da tensão de rotura ao corte teórica. As propriedades das fibras e polímero relevantes para este cálculo foram já referidas neste capítulo no parágrafo 6.3.4.3.1. Os resultados obtidos nestes ensaio estão coligidos no anexo IV.

Tabela 6.27 Resultados médios obtidos nos ensaios de corte interlaminar

Temperatura mandril (ºC)	**Largura amostras** (mm)		**Altura amostras** (mm)		**Carga de rotura** (N)		**Tensão de rotura ao corte medida** (MPa)		**Tensão de rotura ao corte teórica** (MPa)
	média	D. P.	média	D. P.	média	D. P.	média	D. P.	
ambiente	12,2	1,6	7,5	0,15	119,0	18,8	0,65	0,025	8,0
200	12,5	0,5	7,6	0,15	570,3	5,0	3,0	0,17	

Da análise da tabela anterior pode constatar-se que os resultados obtidos são bastante inferiores aos esperados. Pode, ainda, observar-se que o aquecimento do mandril se traduz numa melhoria muito significativa do valor da tensão de rotura ao corte. Aumento de cerca de 4,6 vezes, passando dum valor de 0,65 MPa para cerca de 3,0 MPa.

Sabendo-se que se considera normalmente a tensão de rotura ao corte interlaminar como uma boa medida da qualidade da impregnação, poder-se-á concluir que se obteve uma impregnação relativamente má nos tubos produzidos. Este facto pode ter origem no tempo de consolidação muito reduzido que caracteriza o enrolamento filamentar.

Os resultados permitem, ainda, concluir que se poderá melhorar significativamente impregnação aumentando a temperatura durante a consolidação e utilizando pré-impregnados que se apresentem num estado mais adiantado de impregnação, como acontece com os PCTs.

6.4.5 Amostras de tubo observadas por microscopia

Amostras, com cerca de 10×10 mm^2, cortadas de tubos produzidos por enrolamento filamentar utilizando as condições típicas de processamento (que como já foi referido são as utilizadas no fabrico dos provetes referência split2q) foram observadas ao microscópio electrónico de varrimento JEOL JSM-6301F, nas condições definidas no parágrafo 4.2.3.1 do capítulo IV.

No microscópio foram observadas quer a superfície lateral exterior do tubo, quer secções da sua parede transversais à direcção das fibras de reforço. As Figuras 6.45 e 6.46 apresentam fotografias representativas das observações efectuadas.

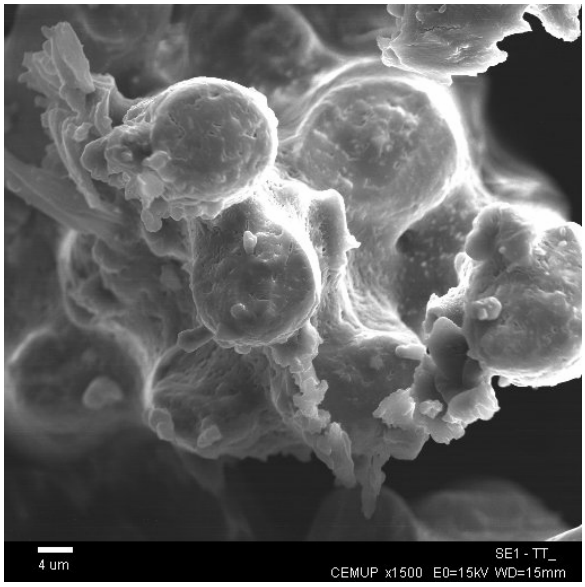


Figura 6.45 Parede do tubo observada, após rotura, na direcção perpendicular às fibras no microscópio (×1500).

Como se observa na figura anterior, após rotura das fibras continua a observar-se algum polímero agarrado às mesmas, o que indicia a existência de uma razoável adesão entre o polipropileno e as fibras de vidro [297].

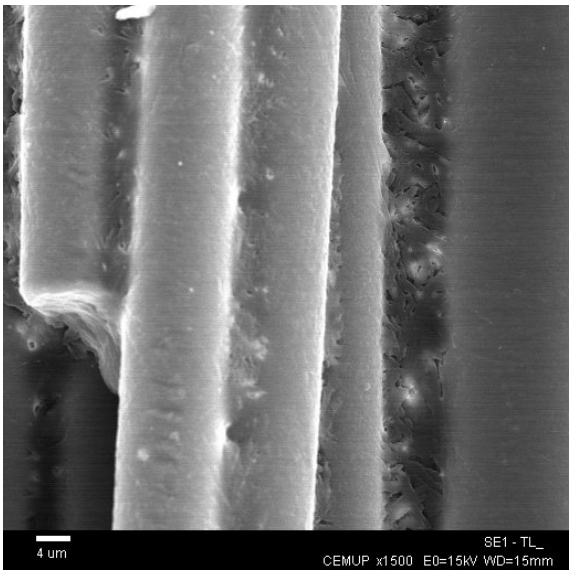


Figura 6.46 Observação da superfície de um tubo no microscópio electrónico (×1500).

Na figura anterior pode observar-se que um estágio avançado de consolidação por se verificar que o polímero se encontra espalhado pelas fibras.

6.5 Comparação de propriedades de compósitos FV/PP com as de outros materiais de uso corrente

Na Tabela 6.32 resumem-se as propriedades mecânicas já obtidas, experimentalmente, em compósitos produzidos por diferentes tecnologias de transformação a partir dos *towpregs* desenvolvidos neste trabalho. Embora os compósitos pultrudidos não tenham sido produzidos durante este trabalho, os resultados obtidos nesses compósitos podem ser consultados num trabalho paralelo [279].

Tabela 6.32 Propriedades mecânicas típicas obtidas em compósitos processados por diferentes técnicas a partir de *towpregs*

Propriedade	Unidades	Valores determinados		
		Compressão	Pultrusão	Enrolamento filamentar
Resistência à tracção	MPa	187,8	> 269,6	555,7
Módulo à tracção	GPa	34,1	29,9	28,5
Resistência à flexão	MPa	141,0	> 117,4	-
Módulo à flexão	GPa	24,7	22,5	-
Módulo circunferencial	GPa	-	-	12,1

Como se pode observar, os valores obtidos para as propriedades mecânicas são suficientemente interessantes para que os compósitos possam vir a ser utilizados em grande parte das aplicações de grande consumo.

Na tabela 6.33 comparam-se as propriedades mecânicas dos compósitos de matriz termoplástica transformados a partir dos *towpregs* com as de outros materiais de uso corrente. As propriedades específicas obtiveram-se dividindo o respectivo valor pela massa específica do material.

Tabela 6.33 Comparação entre propriedades mecânicas de materiais de uso tradicional em engenharia com as dos compósitos de matriz termoplástica transformados a partir de *towpregs*

Material	Massa específica	Resistência à tracção		Módulo de elasticidade à tracção	
	($kg.m^{-3}$)	valor (MPa)	valor específico (kN×m/kg)	valor (GPa)	valor específico (MN×m/kg)
Compósitos a partir de *towpreg* *	1920	555,7	289,4	28,5	14,8
Aço ao carbono	7850	450	57,3	210	26,8
Aço Inoxidável	7850	980	124,8	185	23,6
Alumínio	2700	90	33,3	70	26,0
Alumínio (liga)	2810	500	177,9	71	25,3
Nylon 66 (PA)	1060	45	42,5	2,8	2,6
Poliéster	1200	65	54,2	3,2	2,7
Polipropileno	905	30	33,1	1,3	1,4
PEEK	1380	115	83,3	5,1	3,7

* - resultados obtidos com a tecnologia de enrolamento filamentar.

Como se pode observar, as propriedades mecânicas obtidas nos compósitos de matriz termoplástica transformados a partir de *towpregs* são bastante razoáveis, apresentando estes materiais, em termos específicos, valores mais elevados dessas propriedades que alguns dos materiais de uso comum em engenharia.

6.6 Placas produzidas a partir de *towpregs* fabricados com PP aditivado

Resultados recentemente obtidos [10] em placas transformadas por compressão a quente de *towpregs* fabricados a partir de uma mistura de PP e um aditivo à base de anidrido maleico, demonstraram que a utilização do PP aditivado contribuía para uma significativa melhoria das suas propriedades mecânicas. No Anexo VI podem encontrar-se as principais propriedades e a referência do aditivo utilizado nesse trabalho, onde os melhores resultados se obtiveram para misturas polipropileno/aditivo contendo uma percentagem ponderal de cerca de 1% de aditivo.

A Tabela 6.30 apresenta e compara com valores teoricamente esperados as propriedades mecânicas já obtidas em placas transformadas a partir de *towpregs* com e sem qualquer aditivo. Os resultados foram obtidos em provetes retirados de placas consolidadas por compressão a quente que foram submetidos a ensaios de flexão em três pontos.

Tabela 6.30 Propriedades obtidas em compósitos produzidos a partir de *towpregs* com e sem aditivo

	Propriedade			
	Módulo longitudinal E_1	Módulo transv. fibras E_2	Tensão rot. longitudinal **X**	Tensão rot. transversal **Y**
Unidade	(GPa)	(GPa)	(MPa)	(MPa)
TCL	40,1	2,65	756	5,12
Towpreg	24,0±3,3	1,3±0,2	105,0±10,5	5,0±1,0
***Towpreg* PP+aditivo**	38,6±9,5	-	164,1±17,8	-

NOTA: os índices 1 e 2 referem-se à direcção das fibras e à transversal a elas, respectivamente.

Na primeira coluna, designam-se por TCL os valores que podem ser teoricamente previstos a partir da teoria clássica dos laminados considerando as propriedades e o teor dos constituintes no compósito.

Como se pode observar, a utilização do aditivo permitiu aumentar significativamente a resistência mecânica do compósito, tendo o módulo de elasticidade na direcção das fibras atingido um valor muito próximo do valor teoricamente esperado.

Estes resultados podem ser considerados muito promissores e parecem derivar, como algumas observações ao microscópio o demonstram, da melhor impregnação das fibras que é conseguida com a utilização do polímero aditivado.

7 Conclusões

Com este trabalho, pretendeu-se desenvolver tecnologias que possibilitassem o fabrico e transformação de pré-impregnados de matriz termoplástica a baixo custo e que permitissem alargar o campo de aplicações dos termoplásticos reforçados com fibras longas aos mercados de grande consumo. Após se terem seleccionado o polipropileno (PP) e as fibras de vidro (FV) como matérias-primas a utilizar no fabrico dos pré-impregnados, por serem dois materiais que ofereciam muito boas garantias de aceitação no mercado em temos do seu desempenho/custo, estudou-se a produção e a transformação final de pré-impregnados fabricados a baixo custo por deposição contínua e a seco do PP em pó sobre as fibras de reforço. Para esse efeito, construiu-se um equipamento protótipo, já patenteado, para produzir pré-impregnados por deposição a seco do PP e adaptou-se duas tecnologias convencionais para os transformar: a compressão a quente e o enrolamento filamentar.

Finalmente, optimizaram-se as condições de produção e transformação dos pré-impregnados para que se obtivesse um melhor comportamento mecânico dos compósitos finais. Para realizar esta optimização, as propriedades mecânicas obtidas nos compósitos fabricados foram comparadas com as que se podiam teoricamente esperar, com base nas propriedades do PP e das FV, a partir da utilização da Teoria Clássica dos Laminados (TCL).

As principais conclusões resultantes do estudo efectuado são as seguintes:

i) A deposição a seco de termoplásticos em pó sobre as fibras é uma tecnologia que permite fabricar, em contínuo e a baixo custo, pré-impregnados de matriz termoplástica reforçada com fibras longas com características adequadas a serem transformados em componentes estruturais apresentando rácios desempenho/custo compatíveis com a procura dos mercados de grande consumo.

ii) Esta tecnologia, de fácil implementação e requerendo equipamentos com custos relativamente baixos, para além de poder usar toda a gama de termoplásticos e fibras de reforço existentes no mercado, permite ainda fabricar diferentes tipos de pré-impregnados com o teor fibra/polímero pretendido. Com a linha de produção protótipo construída neste trabalho, foi possível fabricar quer pré-impregnados flexíveis (*towpregs),* apresentando uma impregnação insípida do reforço, quer pré-impregnados em fita (PCTs- Pré-Coated Tape) que exibem uma impregnação quase completa das fibras.

iii) Embora os *towpregs* possam ser directamente usados pela grande maioria dos processos de transformação em série de compósitos, são pré-impregnados especialmente indicados a serem usados em métodos de fabrico de produtos e semi-produtos que exijam matérias-primas com elevada flexibilidade, como os tecidos têxteis, por exemplo.

iv) Pré-impregnados exibindo um estado mais avançado de impregnação, como os PCTs, são mais indicados para processos produtivos que apresentem ciclos de transformação muito rápidos, como, o enrolamento filamentar, por exemplo.

v) Os compósitos transformados a partir dos pré-impregnados, tanto por enrolamento filamentar como por compressão a quente, demonstraram ter propriedades mecânicas idênticas (especialmente, em termos específicos) às dos materiais tradicionalmente usados pelos mercados de grande consumo e, portanto, compatíveis com as exigências desses mercados.

vi) Grande parte dos equipamentos convencionais usados na transformação em série de compósitos termoendurecíveis pode ser adaptado ao processamento dos pré-impregnados de matriz termoplástica desenvolvidos neste trabalho de forma relativamente fácil. Torna-se, normalmente, necessário montar um sistema de pré-aquecimento do pré-impregnado e garantir o seu adequado aquecimento durante a conformação no molde (impregnação e consolidação). Nalguns equipamentos convencionais pode ser mesmo possível continuar a utilizar o sistema de aquecimento do molde já existente e utilizado na cura da resina termoendurecível. Os *towpregs* e PCTs fabricados foram já transformados por equipamentos convencionais protótipo de compressão a quente, enrolamento filamentar e pultrusão. No caso do enrolamento filamentar, o sistema desenvolvido foi já mesmo implantado em ambiente industrial com êxito.

vii) A qualidade dos pré-impregnados fabricados na linha de produção desenvolvida está particularmente relacionada com a eficácia com que o espalhamento das fibras e a deposição do termoplástico em pó se efectua. Espalhador das fibras e câmara de deposição são assim, pela sua delicadeza, os dois componentes que devem merecer maior atenção ao projectista do equipamento.

viii) A dimensão das partículas do pó polimérico e das fibras deve ser cuidadosamente controlada durante a produção dos pré-impregnados. Estes factores, para além da influenciarem fortemente a eficácia do espalhador das fibras e da deposição do termoplástico e, portanto, a qualidade dos pré-impregnados fabricados, condicionam também de forma relevante a impregnação e a consolidação que ocorre a sua transformação, afectando significativamente o desempenho e custo final dos compósitos.

ix) Enquanto que o teor em fibras/polímero dos pré-impregnados é regulado pela velocidade linear de produção as outras condições de processamento, como sejam, a humidade relativa, caudal de alimentação de polímero, velocidade do ventilador e as temperaturas no forno e na câmara de deposição, devem ser reguladas de forma a permitir a máxima taxa de deposição de termoplástico e as melhores condições de adesão fibra/matriz. Neste trabalho, foi possível optimizar estes parâmetros de processamento do equipamento protótipo desenvolvido de forma a aumentar a deposição de polímero e a melhorar o

comportamento mecânico dos compósitos produzidos a partir dos pré-impregnados fabricados

x) No caso da produção de PCTs, a temperatura e a pressão na fieira também deve ser ajustada para que se obtenham os níveis de flexibilidade e impregnação desejados no pré-impregnado.

xi) Por se apresentarem um estado de impregnação mais adiantado que os *towpregs*, os PCTs podem ser sujeitos a ciclos de transformação mais rápidos e conduzem à obtenção de melhores propriedades mecânicas nos compósitos finais.

xii) Temperatura de pré-aquecimento, pressão e temperatura de consolidação e velocidade de rotação e temperatura do mandril são parâmetros que devem ser rigorosamente controlados e ajustados no enrolamento filamentar dos pré-impregnados de matriz termoplástica. Neste trabalho pôde-se optimizar estes parâmetros para que se obtivesse um melhor comportamento dos compósitos fabricados e uma boa flexibilidade de produção.

xiii) A utilização de mandris aquecidos no enrolamento filamentar permite, em especial, melhorar significativamente o comportamento mecânico das peças fabricar por possibilitar um correcto controlo e ajuste da temperatura durante a consolidação.

xiv) Dependência da viscosidade do polímero com a temperatura, pressão, temperatura, velocidade de processamento, dimensões das partículas de polímero e das fibras e o arranjo organizacional fibra/polímero são os factores que mais afectam a impregnação e a consolidação dos pré-impregnados durante a sua transformação. O modelo matemático de consolidação que se propôs neste trabalho, tendo em conta estes parâmetros, demonstrou ser válido para prever as condições de consolidação dos pré-impregnados. As pequenas divergências encontradas entre as simulações do modelo proposto e os resultados experimentais parecem dever-se às dificuldades encontradas em prever, com rigor, o arranjo assumido pelas fibras e polímero durante a consolidação.

xv) Sendo muito difícil de prever o arranjo que as fibras e o polímero assumem durante a consolidação, um modelo empírico proposto neste trabalho permite efectuar uma simulação mais rigorosa da consolidação. A utilização desse modelo depende da fácil determinação de duas constantes em ensaios de compressão a quente.

xvi) A adição de aditivos apropriados ao polímero e/ou às fibras que permitam melhorar as condições de adesão e impregnação dos pré-impregnados resulta em importantes melhorias nas propriedades mecânicas dos compósitos finais. Constatou-se, no trabalho efectuado, que adição de pequenas percentagens (≈1%) de um aditivo à base de anidrido maleico ao PP conduzia a uma importante melhoria do comportamento mecânico dos

compósitos produzidos em virtude da melhor adesão fibra/polímero que era conseguida nos pré-impregnados.

xvii) Deve, finalmente, referir-se que, tanto laboratorialmente como industrialmente, a passagem do pó termoplástico por peneiros se revelou como a técnica mais adequada a ser usada no controlo e medição do tamanho das partículas de polímero. De facto, neste trabalho verificou-se ser fácil ajustar a distribuição de Weibull aos resultados obtidos por esta técnica para uma caracterização completa das partículas do polímero usado. De facto, a microscopia, mesmo se associada a um analisador de imagem, não permite a obtenção de resultados fidedignos em tempo útil.

8 Sugestões para trabalhos futuros

Para eventual trabalho futuro, sugere-se que se venham a efectuar os seguintes estudos:

1. Verificação da degradação do polímero no compósito final utilizando, por exemplo, técnicas de fluorescência para correlação deste fenómeno com eventuais variações nas propriedades mecânicas
2. Utilização de outros aditivos que melhorem a adesão do polipropileno às fibras de vidro, na produção do *towpreg*, e verificação da melhoria das propriedades mecânicas do compósito final.
3. Fabricar tecidos a partir do *towpregs* que permitam vir a produzir componentes estruturais por termoformação, com ciclos de fabrico muito rápidos. Torna-se crítico, neste caso, determinar e controlar o coeficiente de atrito e a rigidez óptima com que se deve produzir o *towpreg*. Para impedir que o polímero em pó se desprenda das fibras durante a tecelagem dever-se-á ainda verificar a possibilidade de envolver as mechas de *towpreg* por uma bainha de fios entrançados de polipropileno utilizando-se a técnica de entrançamento (‘braiding’).
4. Considerar a hipótese de se desenvolver um modelo teórico não isotérmico, mais próximo da situação real, para o estudo da consolidação por compressão a quente.
5. Estudo de um sistema de corte eficiente que garanta que o PCT produzido tenha uma largura bem estabelecida. Este sistema poderia ser colocado à saída da fieira de produção do PCT.
6. Estudo da possibilidade de fabrico de LFT’s para estampagem e/ou injecção a partir do PCT produzido em contínuo e cortado no comprimento desejado (por exemplo, no comprimento típico de uma polegada, 25.4 mm). O sistema de corte poderia ser colocado à saída da fieira de produção de PCT.
7. Estudo da possibilidade de utilização da tecnologia de enrolamento filamentar para a produção de pré-formas (enrolamento do pré-impregnado no mandril sem qualquer consolidação) a consolidar posteriormente por compressão a quente ou autoclave. Esta hipótese permitiria construir laminados com uma orientação precisa e óptima das fibras de reforço e consolida-los sem as restrições de tempo que existem no enrolamento filamentar.
8. Estudar a possibilidade de serem produzidos novos towpregs com diferentes combinações de fibras e polímeros que sejam úteis para determinadas aplicações.
9. Simular o fluxo de partículas de polímero na câmara de deposição do equipamento de produção de pré-impregnados no sentido de se optimizar a geometria desta para se conseguirem maiores teores de polímero nas fibras.

Notação

a	distância, (mm)
a_o	amplitude de deslocamento do prato do reómetro, (mm)
a_1	distância no ensaio de corte interlaminar, (mm)
a_2	distância no ensaio de corte interlaminar, (mm)
$[a]$	matriz de flexibilidade de membrana (de um laminado)
$[a^*]$	matriz normalizada de flexibilidade de membrana (de um laminado)
A	parâmetro da recta dos mínimos quadrados
A_a	área exposta ao aquecimento, (mm^2)
A_e	área da secção do orifício de entrada de ar, (mm^2)
A_f	área ocupada pelas fibras na célula elementar, (μm^2)
A_l	secção normal ao fluxo de polímero num comprimento 'molhado' de fluxo de 2*l*, (μm^2)
A_n	área de um filamento projecta no plano perpendicular ao escoamento, (μm^2)
A_p	área que as partículas de polímero ocupam num dado arranjo, (μm^2)
A_{pf}	área ocupada pelo polímero na célula elementar, no final da consolidação, (μm^2)
A_s	área da secção de saída do divergente do espalhador, (mm^2)
$[A]$	matriz de rigidez de membrana (de um laminado)
$[A^*]$	matriz normalizada de rigidez de membrana (de um laminado)
b	parâmetro de dispersão da distribuição de Weibull
$[b]$	matriz de flexibilidade de acoplamento membrana-flexão (de um laminado)
$[b^*]$	matriz normalizada de flexibilidade de acoplamento membrana-flexão (de um laminado)
B	parâmetro da recta dos mínimos quadrados
Bi	Número de Biot
B_o	viscosidade para temperatura infinita, ($Pa \times s$)
$[B]$	matriz de rigidez de acoplamento membrana-flexão (de um laminado)
$[B^*]$	matriz normalizada de rigidez de acoplamento membrana-flexão (de um laminado)
c	calor específico, ($J/(kg \times {}^oK)$)
c_p	calor específico do ar a pressão constante, ($J/(kg \times {}^oK)$)
C	coeficiente de escoamento
C_a	coeficiente de arrasto
d	distância, num dado arranjo, entre as duas fibras mais próximas, (μm)
d_{lin}	massa linear da fibra de vidro ou Tex, (2.4 g/m)
d_{med}	mediana de uma função de distribuição

d_0	parâmetro da distribuição de Weibull, função do tamanho mínimo de partícula, (μm)
d_p	tamanho das partículas de polímero, na distribuição de Weibull, (μm)
d_{tow}	massa linear do *towpreg*, (g/m)
$\bar{d}$	diâmetro médio das partículas de uma dada classe de tamanhos, (μm)
$[d]$	matriz de flexibilidade de flexão (de um laminado)
$[d^*]$	matriz normalizada de flexibilidade de flexão (de um laminado)
D	diâmetro médio de um tubo, (mm)
D_m	deslocamento (flecha) a meio vão, (mm)
D_p	distância a impregnar pelo polímero, (mm)
$[D]$	matriz de rigidez de flexão (de um laminado)
$[D^*]$	matriz normalizada de rigidez de flexão (de um laminado)
e	espessura de um tubo, (mm)
E	módulo de elasticidade, (GPa)
E_a	energia de activação, (J/kg)
E_f	módulo de elasticidade das fibras, (GPa)
E_p	módulo de elasticidade da matriz, (GPa)
E_x	módulo de elasticidade segundo a direcção do eixo dos x, (GPa)
$E_{x\%}$	módulo de elasticidade a x% de deformação, (GPa)
E_y	módulo de elasticidade segundo a direcção do eixo dos y, (GPa)
E_θ	módulo de elasticidade circunferencial, (GPa)
E_1	módulo de elasticidade da camada na direcção das fibras, (GPa)
E_2	módulo de elasticidade da camada na direcção transversal ás fibras, (GPa)
E^*	módulo de elasticidade normalizado, (GPa)
E_x^f	módulo de elasticidade à flexão segundo x, (GPa)
E_y^f	módulo de elasticidade à flexão segundo y, (GPa)
f	função densidade de probabilidade de Weibull; função genérica
f_i	frequência de partículas da classe de diâmetros i, em termos de número de partículas
f_{im}	frequência mássica de partículas na classe de diâmetros i
f_r	frequência, (Hz)
F	força, (N)
F_a	força de arrasto das mechas de fibras, (N)
F_t	força de tensionamento das mechas de fibras, (N)
F_o	amplitude de força, (N)
g	aceleração da gravidade, (9,81 m/s^2)

G_f módulo de corte das fibras, (GPa)

G_p módulo de corte da matriz, (GPa)

G_{xy} Módulo de corte no plano x-y, (GPa)

G_{12} módulo de corte no plano 1-2, (GPa)

G' parte real do módulo de corte complexo (módulo elástico), (GPa)

G'' parte imaginária do módulo de corte complexo (módulo dissipativo), (GPa)

h espessura, (mm)

h_c coeficiente de transferencia de calor por convecção, ($J/(s\times^oC\times m^2)$)

h_e espessura inicial média das mechas um pré-impregnado, (mm)

h_{fc} espessura do laminado completamente consolidado (sem vazios), (mm)

h_{fi} espessura do laminado no final dos ensaios de consolidação, (mm)

h_i espessura da camada i de um laminado, (mm)

h_r coeficiente de transferencia de calor por radiação, ($J/(s\times^oC\times m^2)$)

h_s espessura das mechas pré-impregnadas após passagem pelo rolete de consolidação, (mm)

h_t coeficiente de transferencia de calor, ($J/(s\times^oC\times m^2)$)

I momento de inércia por unidade de comprimento, (mm^3)

k condutibilidade térmica do ar, ($W/(m\times^oC)$)

k_p condutibilidade térmica do polímero, ($W/m\times^oC$)

K permeabilidade das fibras, (m^2)

K_1 constante, (s)

K_2 constante, (s)

l largura, (mm)

l_c dimensão característica, (mm)

L distância entre apoios, (mm)

L_c comprimento de actuação do rolete de consolidação, (mm)

L_{cel} distância entre partículas de polímero num dado arranjo, (μm)

L_d largura da saída do divergente, (mm)

L_{tow} comprimento de uma mecha de pré-impregnado para posterior consolidação, (m)

m factor de consistência, ($Pa\times s^n$)

m_i massa de partículas na classe de diâmetros i, (g)

m_o factor de consistência para temperatura infinita, ($Pa\times s^n$)

m_p massa de pré-impregnado, (g)

m_1 massa do cadinho utilizado no ensaio de queima, (g)

m_2 massa do conjunto cadinho + provetes do ensaio de queima, (g)

m_3 massa do conjunto cadinho + resíduo do ensaio de queima, (g)

m_{70} massa retida no peneiro nº 70, (g)

m_{80} massa retida no peneiro nº 80, (g)

M massa total de partículas, (g)

$\{M\}_{xy}$	matriz dos esforços de flexão (momentos flectores) (de um laminado)
n	índice da lei de potência
n_c	número de camadas de um laminado
n_i	número de partículas na classe de tamanhos i
n_t	número total de classes de partículas
N	número total de partículas
$\{N\}_{xy}$	matriz dos esforços de membrana (de um laminado)
p_i	pressão no interior de uma tubagem, (MPa)
P	pressão, (MPa)
Pa	pressão aplicada na compressão a quente, (MPa)
P_m	perímetro molhado, (mm)
$P_{máx}$	valor máximo da pressão, (MPa)
Pv	pressão viscosa, (MPa)
$\overline{P}$	pressão média que actua numa partícula de polímero, (MPa)
q	fluxo de calor, (J/s)
$[\overline{Q}]$	matriz de rigidez da camada no sistema de coordenadas global
r	raio, (m)
r_b	raio crítico de rotura de fibras, (mm)
r_e	raio exterior de um tubo, (mm)
r_f	raio das fibras, (μm)
r_h	raio hidráulico, (mm)
r_i	raio interior de um tubo, (mm)
r_p	raio das partículas de polímero, (μm)
$r_{p,cont}$	raio da partícula de polímero para o qual ocorre contacto entre partículas adjacentes, (μm)
$r_{p,min}$	raio mínimo da partícula de polímero, para os modelos considerados, (μm)
r^2	coeficiente de correlação
R	constante dos gases perfeitos, (J/(kg×K))
R_r	raio do rolete de consolidação do enrolamento filamentar, (mm)
S	tensão de rotura por corte, (MPa)
S_o	rigidez específica de um tubo, (kPa)
S_p	resistência da matriz ao corte, (MPa)
S_r	área do prato do reómetro, (mm^2)
S_w	função de distribuição de Weibull
t	tempo, (s)
t_f	tangente de ϕ
t_h	tempo para o aquecimento do polímero, (s)
t_{if}	tempo para coalescer as partículas de polímero, (s)

t_{imp}	tempo para obtenção da impregnação completa, (s)
t_w	tempo para o polímero molhar as fibras, (s)
T	temperatura absoluta, (ºK)
T_a	temperatura ambiente, (ºK)
T_h	temperatura do forno, (ºK)
$[T]$	matriz de transformação do sistema de coordenadas
u	distância; deslocamento (radial ou segundo x), (m)
u_p	velocidade do fluxo de polímero, (m/s)
u^0	deslocamento do plano médio de um laminado segundo x, (mm)
v	deslocamento (tangencial ou segundo y), (m)
v_a	velocidade de um fluxo de ar, (m/s)
v_f	fracção volúmica de fibras
v_{ff}	fracção volúmica de fibras no final da consolidação
v_m	velocidade média num escoamento, (m/s)
v_p	fracção volúmica de matriz (polímero)
v_{pf}	fracção volúmica de matriz (polímero) no final da consolidação
v_s	velocidade do fluxo de ar à saída do espalhador, (m/s)
v_v	teor em vazios de um laminado compósito
v^0	deslocamento do plano médio de um laminado segundo y, (mm)
V	velocidade média do fluxo de polímero ao longo das fibras, (m/s)
V_f	volume ocupado pelas fibras na célula elementar, (μm^3)
V_i	volume de cada partícula da classe de tamanhos i, (μm^3)
V_l	velocidade linear das fibras no enrolamento filamentar, (m/s)
V_p	volume ocupado pelo polímero na célula elementar, (μm^3)
V_{tow}	velocidade linear das fibras na linha de produção de pré-impregnados, (m/s)
w	deslocamento (longitudinal ou segundo z), (m)
w_f	fracção mássica de fibras
w_p	fracção mássica de matriz
w^0	deslocamento do plano médio de um laminado segundo z, (m)
W	largura das fibras de vidro espalhadas, (mm)
x	comprimento da ponte entre partículas de polímero coalescidas (μm)
x_w	comprimento de fibra molhada pelo polímero, (μm)
X	tensão de rotura longitudinal, (MPa)
X_f	resistência mecânica das fibras (tensão de rotura), (MPa)
X_p	resistência mecânica da matriz (tensão de rotura), (MPa)
$\overline{X}$	média de uma função de distribuição
y	deflexão, (mm)

y_r	deflexão relativa
Y	resistência mecânica transversal (tensão de rotura transversal), (MPa)
z_i	coordenada segundo o eixo dos z da camada i de um laminado, (mm)
$2l_0$	comprimento inicial das partículas de polímero no modelo de consolidação, (μm)
2L	comprimento final das partículas de polímero no modelo de consolidação, (μm)
2l	comprimento das partículas num dado instante da consolidação, (μm)
α	expoente de lei de potência
β	coeficiente de expansão volumétrica, ($^oK^{-1}$)
δ_{fi}	distância entre as fibras no final da consolidação, (μm)
δ_{in}	distância entre as fibras no início da consolidação, (μm)
Δ	variação de uma propriedade (pressão, temperatura ...)
ε	deformação
ε_{adq}	deformação calculada
ε_l	deformação correspondente à tensão limite de elasticidade
ε_m	emissividade de um meio
ε_p	porosidade ou fracção de vazios de um meio poroso
ε_r	deformação radial
ε_t	deformação transversal
ε_{xz}	deformação de corte no plano xz
ε_{yz}	deformação de corte no plano yz
ε_z	deformação longitudinal
ε_θ	deformação circunferencial
$\{\varepsilon\}_{xy}$	matriz de deformações no sistema de coordenadas global (de um laminado)
$\{\varepsilon^f\}_{xy}$	matriz de deformações na superfície exterior de um laminado no sistema de coordenadas global
$\{\varepsilon^o\}_{xy}$	matriz de deformações no plano médio de um laminado, no sistema de coordenadas global
ϕ	ângulo de enrolamento, (rad)
γ	tensão superficial, (mN/m)
γ^*	deformação angular complexa
$\dot{\gamma}$	taxa de deformação (de corte), (s^{-1})
$\dot{\gamma}^*$	taxa de deformação complexa, (s^{-1})
Γ	função gama
η	viscosidade, (Pa×s)
η'	parte real do viscosidade complexa, (Pa×s)

η''	parte imaginária da viscosidade complexa, (Pa×s)
η^*	viscosidade complexa, (Pa×s)
φ	ângulo de desvio dos filamentos de fibras no espalhador, (rad)
$\{\kappa\}_{xy}$	matriz de curvaturas no sistema de coordenadas global (de um laminado)
φ_d	ângulo de desfasamento, (rad)
ν	coeficiente de Poisson
ν_f	coeficiente de Poisson das fibras
ν_p	coeficiente de Poisson da matriz
ν_{xy}	coeficiente de Poisson maior no plano x-y
ν_{yx}	coeficiente de Poisson menor no plano x-y
ν_{12}	coeficiente de Poisson maior no plano 1-2
ν_{21}	coeficiente de Poisson menor no plano 1-2
θ	ângulo formado entre o sistema de eixos principal e o das solicitações, (rad)
θ_w	parâmetro de escala da distribuição de Weibull, (μm)
θ_s	ângulo de contacto, (rad)
ρ	massa específica, (Mg/m^3)
ρ_f	massa específica da fibra de vidro, (2.56 Mg/m^3)
ρ_p	massa específica do polipropileno, (0.905 Mg/m^3)
σ	tensão normal, (MPa)
σ_l	tensão limite de elasticidade, (MPa)
σ_o	tensão residual, (MPa)
σ_r	tensão radial, (MPa)
σ_{rot}	tensão de rotura, (MPa)
σ_{sb}	constante de Stefan-Boltzmann, ($5.67 \cdot 10^{-8}$ W/m^2·K^4)
σ_x	tensão normal segundo x, (MPa)
σ_y	tensão normal segundo y, (MPa)
σ_z	tensão longitudinal, (MPa)
$\{\sigma^o\}_{xy}$	matriz normalizada de tensões de membrana no sistema de coordenadas global
$\{\sigma^f\}_{xy}$	matriz normalizada de tensões de flexão do no sistema de coordenadas global
$\sigma_{x\%}$	tensão para x% de deformação, (MPa)
σ_θ	tensão circunferencial, (MPa)
σ_1	tensão desenvolvida na camada segundo a direcção 1, (MPa)
σ_2	tensão desenvolvida na camada segundo a direcção 2, (MPa)

σ^2	variância de uma função de distribuição
σ^*	tensão de rotura normalizada, (MPa)
σ_x^{rot}	tensão de rotura da camada segundo x, (MPa)
σ_x^f	tensão de flexão segundo x, (MPa)
σ_y^f	tensão de flexão segundo y, (MPa)
τ	tensão de corte, (MPa)
τ_r	resistência ao corte interlaminar, (MPa)
τ^*	tensão de corte complexa, (MPa)
τ_{12}	tensão de corte desenvolvida na camada, no plano 1-2, (MPa)
ω	frequência angular, (rad/s)
ψ	função de forma

Referências

1. ASM Handbook. 2001. vol. 21 – Composites.

2. The research requirements of the transport sectors to facilitate an increased usage of composite materials. Part I – The composite materials research requirements of the aerospace industry. 2004. EADS Deutshland GmbH.

3. The research requirements of the transport sectors to facilitate an increased usage of composite materials. Part I – The composite materials research requirements of the automotive industry. 2004. Centro Ricerche Fiat.

4. PARMAX, catálogo do produto. 2005. Mississipi Polymer Technologies, Inc. 13233 Webre road, Bay Saint Louis, MS 39520-9078.

5. Plastics Engineering Europe. Vol. 1, No 2. 2003.

6. Nunes J. P. 1998. 'A Study of the Processing and Properties of Sheet Moulding Compounds and Unidirectional Carbon Fibre Towpregs'. Tese de Doutoramento, Departamento de Engenharia de Polímeros, Universidade do Minho, Portugal.

7. J. F. Silva, J. P. Nunes, L. Silva, P. J. Novo e A. T. Marques. 2000. 'Máquina para Produção em Contínuo de Mechas de Fibras Pré-impregnadas com Termoplástico em Pó'. Patente Nacional Nº 102.494.

8. Silva J. F., Nunes J. P., Silva L., and Marques A. T. 2002. 'Equipment to Produce Continuously Powder Coated Thermoplastic Matrix Prepregs (Towpregs)'. Patente Internacional Nº WO 0206027.

9. Nunes J. P., Silva J. F., Vieira P. and Marques, A. T. 2002. 'Implementation of Industrial Process to Produce Filament Wound Composites from Thermoplastic Towpregs and Coated Tapes'. Polymer Processing Society, Guimarães, Portugal.

10. J. F. Silva, J. P. Nunes, F. W. Van-Hattum, C. A Bernardo and A. T. Marques. 2003. 'Improving Low-Cost Continuous Fibre Thermoplastic Composites by Tailoring Fibre-Matrix Adhesion'. International Workshop on Thermoplastic Matrix Composites, Gallipoli, Itália.

11. F. Novais, J. P. Nunes, J. F. Silva, F. Van Hattum, P. Vieira e R. Fangueiro. 2004. 'Production of GF/PP Woven Fabrics from Powder Coated Thermoplastic Matrix Towpregs'. Procedings of 11th European. Conf. on Composite Materials- ECCM 11, Rhodes, Greece.

12. P. Vieira, J. F. Silva, J. P. Nunes, G. R Dias, P. Antunes e A. T. Marques. 2005. 'Wrapped Pressure Vessels Made from Thermoplastic Matrix Towpregs'. Procedings of the 26th SAMPE EUROPE Int. Conf., Paris, France.

13. F. Matthews, A. Marchant and A. Curtis. 1991. Designing Components from Composite Materials. Vol.-I, Imperial College of Science and Technology – Centre for Composite Materials, pp. 1-7.

14. Daniel Gay. 1991. Materiaux Composites, Hermes, 3eme edition.

15. M. Schwartz. 1984. Composite Materials Handbook. McGraw-Hill.

16. W. V. Titow and B. J. Lanham. 1975. Reinforced Thermoplastics. Applied Science Publishers Ltd.

17. G. Chrétien et D. Hatat. 1986. Initiation aux Plastiques et aux Composites, Technique et documentation.

18. K. Edwards. 1998. 'A Designers Guide to Engineering Polymer Technology'. Materials & Design, **19**, pp. 57-67.

19. A. Cervenka. 1998. 'Advantages and Disadvantages of Thermoset and Thermoplastic Matrices for Continuous Fibre Composites'. Mechanics of Composite Materials and Structures. Kluwer Academic Publishers, pp. 289-298.

20. Reinforced Plastics. February 2003. Elsevier Science Lda.

21. P. Bourban, N. Bernet, J. Zanetto and J. Manson. 2000. 'Material Phenomena Controlling Rapid Processing of Thermoplastic Composites'. Composites Part A Vol. 31, No. 1, pp. 1405-1057.

22. Reinforced Plastics. October 1999. Elsevier Science Lda.

23. Shridhar R. Iyer and Lawrence T. Drzal. 1990. 'Manufacture of Powder-Impregnated Thermoplatic Composites'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 3, pp. 325-355.

24. P. Boer, J. Lindert and H. Bersee. 2002. 'Customisation of Mass Manufactured Materials'. Proceedings of ECCM 10, Brugge, Belgium.

25. Engineered Materials Handbook. 1987. Volume 1 – Composites. ASM International.

26. International Encyclopedia of Composites. 1991. Volume 6, Stuart M. Lee. VCH Publishers.

27. Clemens S., E. Western and A. Handermann. 1988. Materials Engineering, pp. 27-30.

28. Reinforced Plastics. February 1999. Elsevier Science Lda.

29. Offringa A, Myers D and Buitenhuis A. 2001. 'Redesigned A320-500/600 Fixed Wing Leading Edge (J-Nose) in Thermoplastics'. 22nd SAMPE International Conference, Paris, France, pp. 331-343.

30. Fernandez I., Frovel M., Rubio L., Diaz J., Gonzales I. 2001. 'Manufacturing Thermoplastic Composite Parts'. 22nd SAMPE International Conference, Paris, France, pp. 357-364.

31. Bersee H. and Manten D. 2001. 'Thermoforming of Thermoplastic Composites'. 22nd SAMPE International Conference, Paris, France, pp. 345-356.

32. ERASMUS Intensive Course. 1994. Analysis, Design, Manufacturing and Testing of a Composite Structural Component. IVW, University of Kaiserslautern.

33. Graham Sims, Gordon Bishop, 2001. U.K. Polymer Composites Sector: Foresight Study and Competitive Analysis. NPL Report.

34. Reinforced Plastics. October 2001. Elsevier Science Lda.

35. Hattum F and Breugel S. 2001**.** 'Innovative Processing and Properties of Long Fibre Reinforced Thermoplastics'. 22nd SAMPE International Conference, Paris, France, pp. 207-218.

36. Reinforced Plastics. June 2001. Elsevier Science Lda.

37. Meng Hou, Lin Ye and Yiu-Wing Mai. 1997. 'Manufacturing of an Aileron Rib with Advanced Thermoplastic Composites'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 10, pp. 195-195.

38. C. Quinquis. 2002. 'Thermoplastic Technology in AIRBUS'. Composites Manufacturing for Aircraft Structures, International Symposium, Netherlands.

39. A. Offringa. 2002. 'Thermoplastic Composites, Leading Edge Technology'. Composites Manufacturing for Aircraft Structures, International Symposium, Netherlands.

40. S. Fu, B. Lauke, E. Mader, C. Yue, X. Hu. 2000. 'Tensile Properties of Short-glass-fiber and Short-carbon-fiber-reinforced Polypropylene Composites'. Composites Part A **31**, pp. 1117-1125.

41. P. Hine, R. Duckett and I. Ward. 1992. 'The Fracture Behaviour of Short Glass Fibre-reinforced Polyoxymethyllene'. Composites **24**, pp. 643-649.

42. Shao-Yun Fu and Bernd Lauke. 1998. 'Characterization of Tensile Behaviour of Hybrid Short Glass Fibre/calcite Particle/ABS Composites'. Composites Part A **29**, pp. 575-583.

43. Shao-Yun Fu and Bernd Lauke.1998. 'Fracture Resistance of Unfilled and Calcite-particle-filled ABS Composites Reinforced by Short Glass Fibers (SGF) Under Impact Load'. Composites Part A **29**, pp. 631-641.

44. D. Arencon and J. Velasco. 2002. 'The Influence of Injection-Molding Variables and Nucleating Additives on Thermal and Mechanical Properties of Short Glass Fiber/PET Composites'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. **15**, pp. 317-336.

45. B. Agarwal and L. Broutman. 1990. Analysis and Performance of Fiber Composites, 2nd edition, John Wiley & Sons.

46. Y. Zhu, W. Blumenthal, M. Stout and T. Lowe. 1996. 'Modeling of Statistical Tensile Strength of Short-fiber Composites' Modeling of Composites: Processing and Properties. Shao Ping Chen and Michael Anderson.

47. Composites Business Analyst. November 1998.

48. Alexis B. 2001. 'Processing and Benefits of Commingled Glass Fiber Reinforced Thermoplastic Composites'. ANTEC'01, 5-11, Dallas, TX, USA.

49. Van Hattum F.and Van Breugel J. 2001. 'Innovative Processing and Properties of Long Fibre Reinforced Thermoplastic'. Proceedings of the 22nd SAMPE Europe International Conference, Paris, France.

50. Gregor C. 2001. 'Novel Process for the Production of Long Glass Fiber Reinforced Composites'. ANTEC'01, 5-11, Dallas, TX, USA.

51. Klaus Gleich. 2002. 'New Developments in Long Fiber Reinforced Thermoplastic Composites'. ANTEC'02, 5-9 Maio, S. Francisco, California, USA.

52. M. Dweib, C. Vahlund and C. Ó Brádaigh. 2000. 'Fiber Sructure and Anisotropy of Glass Reinforced Thermoplastics'. Composites Part A Vol. **31**, No. 1, pp. 235-244.

53. P. K. Mallick and S. Newman. 1990. Composite Materials Technology – Processes and Properties. Hanser Publishers.

54. TOW-FLEX™, product information, from Applied Fiber Systems, Ltd, 14155, 58th Street Clearwater, Florida 33760. U. S. A.

55. Reinforced Plastics. June 1999. Elsevier Science Lda.

56. Twintex®, product information from Saint-Gobain-Vetrotex International S. A. Chambéry, France.

57. SUPreM™, product information from Sulzer Markets and Technology Lda, Sulzer Composites, Winterthur, Switzerland.

58. Reinforced Plastics. March 2001. Elsevier Science Lda.

59. K. Jeans, Mayer Christoph and Vodermayer A. 2001. 'The Enabling Fibre Reinforced Thermoplastic Composite SUPreM Product Range, Processing and Applications'. 22nd SAMPE International Conference, Paris, France, pp. 219-224.

60. Reinforced Plastics. October 2001. Elsevier Science Lda.

61. Plytron™, product information, from Plytron GmbH, Robert Bosch-Str. 5 D – 88677 Markdorf, Germany.

62. Reinforced Plastics. December 2002. Elsevier Science Lda.

63. G. Chrétien. 1986. Matériaux Composites à Matrice Organique, Technique et documentation.

64. P. Antequera, L. Jimenez e A. Miravete. Los Materiales Compuestos de Fibra de Vidrio. 1992. Secretariado de Publicationes, Univ. Zaragoza, Espanha.

65. J. Quinn, 1984. Design Data Fibreglass Composites, 2nd edition.

66. Engineered Materials Reference Book. 1989. ASM International.

67. Anthony Kelly and Carl Zweben. 2000. Comprehensive Composite Materials, Volume 1 - Fiber Reinforcements and General Theory of Composites. Pergamon.

68. Handbook of Polymer Science and Technology. 1989.Volume 4. Edited by Nicholas P. Cheremisinoff.

69. R. Crawford. 2002. Plastics Engineering, 3rd edition, Butterworth-Heinemann.

70. M. Reyne. 1990. Les Plastiques-Aplications et Transformations. Hermes, Paris.

71. N. McCrum, C. Buckley and C. Bucknall. 1999. Principles of Polymer Engineering, 2nd edition. Oxford University Press.

72. PLASCAMS Database. 1998. versão 3.0 para Microsoft Windows 95, Rapra Technology Lda., U. K.

73. A. T. Marques. 1990. Apontamentos da disciplina de Materiais Compósitos. FEUP, Porto.

74. J. Karger-Kocsis. 1999. Polypropylene: An A - Z Reference. Kluwer Publishers.

75. R. C. Constable and L. N. Kattas. 2002. 'Long Glass Fiber Composites: Rapid Growth and Change'. ANTEC'02, 5-9 Maio, S. Francisco, California, USA.

76. A. G. Gibson and J.-A. Manson. 1992. 'Impregnation Thecnology for Thermoplstic Matrix Composites'. Composites Manufacturing Vol. **3**, pp. 223-233.

77. Jeff Toke and John Muzzy. 2002. 'Assessing the Interphase in Polypropylene/Glass Composites'. ANTEC'02, 5-9 Maio, S. Francisco, California, USA.

78. D. Lariviere, P. Krawczak, J. Pabiot, M. Maeda, H. Hamada, C. Tiberi and P. Lucas. 2000. 'Mechanical Behaviour and Damage of Continuous Glass Fiber Reinforced Thermoplastic Composites Influence of Fiber/Matrix Interface'. 21st SAMPE International Conference, Paris, France, pp.629-640.

79. Anthony Kelly and Carl Zweben. 2000. Comprehensive Composite Materials, Volume 2 - Polymer Matrix Composites. Pergamon.

80. G. Hudgins, B. Love and J. Muzzy. 1993. 'Consolidation Conditions for Flexible Towpreg'. ICCM 9, Vol. II, Madrid, Spain, pp.297-302.

81. Ramasamy A., Muzzy J. and Wang W. 1993. 'Characterization of Flexible Towpreg for Textile Processing'. ICCM 9, Vol. IV, Madrid, Spain, pp 518-525.

82. Ronald F. Gibson. 1994. Principles of Composite Materials Mechanics. McGraw-Hill.

83. J. Karger-Kocsis. 1995. Polypropylene. Volume 3 – Composites, Champan & Hall, London.

84. J. Thomason. 2000. 'Thermoplastic Composites: Micro-Mechanical Parameters from Macro-Mechanical Measurements'. ECCM 9, Brighton, U. K.

85. Scott G., May 2001 'Injection Moulding Long Glass Fiber Reinforced Thermoplastic Composites'. ANTEC'01, 5-11, Dallas, TX, USA.

86. Hiroyuki Hamada, Kaori Tsutsui, Daisuke Watanabe, Machiko Mizoguchi, Asami Nakai, Yoshinao Kobayashi and Weliang Wu. 2002. 'Development of New-type Glass Fiber Reinforced Thermoplastics'. ANTEC'02, 5-9 Maio, S. Francisco, California, USA.

87. Reinforced Plastics. January 1999. Elsevier Science Lda.

88. Cogswell F. N., Nield E. and Staniland P. A. 1983. 'A Method of Producing Fibre Reinforced Composites' EPO 0102158.

89. Cogswell F. N. and Measuria U. 1988. 'Reinforced Fibre Products and Process of Making them'. US Pat. 4624886.

90. Jiarui XU, Changhai YI, Xiao W. And Hanmin Z. 1999. 'Preparation of GF/PVC Composites Using Aquous Suspension Impregnation Technique: The Interfacial Issues'. Proceedings of ICCM 12, Paris, France.

91. A. M. Vodermayer, J. C. Kaerger and G. Hinrichsen. 1993. 'Manufacture of High Performance Fibre-Reinforced Thermoplastic by Aqueous Powder Impregnation'. Composites Manufacturing Vol. 4, No. 3, pp. 123-132.

92. T. Hartness, G. Husman, J. Koening and J. Dyksterhouse. 2001. 'The Characterization of Low Cost Fiber Reinforced Thermoplastic Reinforced Composites Produced by the DRIFT Process'. Composites Part A **32**, pp. 1155-1160.

93. L. Ye, V. Klinkmuller and K. Friedrich. 1992. 'Impregnation and Consolidation in Composites Made of GF/PP Powder Impregnated Bundles'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 5, pp. 32-48.

94. N. Bernet, M. Michaud, P. Bourban, E. Manson. 2001. 'Commingled Yarn Composites for Rapid Processing of Complex Shapes'. Composites Part A **32**, pp. 1613-1626.

95. T. Cain, M. Wakeman, R. Brooks A. Long, C. Rudd. 1996. 'Isothermal Consolidation of a Co-mingled Thermoplastic Composite'. Proceedings of ECCM 7, Vol. I, London, U. K. pp. 57-62.

96. N. Svensson and Roshan Shishoo. 1998. 'Fabrication and Mechanical Response of Commingled GF/PET Composites'. Polymer Composites, Vol. 19, No 4, pp. 360-369.

97. R. Price. 1973. 'Production of Impregnated Roving'. U. S. Patent 3742106.

98. S. Iyer and L. Drzal. 1990. 'Dry Powder Processing of Thermoplastic Composites'. American Society for Composites, 5th Technical Conference, U.S.A., pp.259-266.

99. D. Holty, T. Greene, C. Carpenter and R. Davies. 1993. 'Variables Affecting the Phisical Properties of Consolidated Flexible Powder-Coated Towpregs'. 38th SAMPE International Symposium, pp. 1916-1929.

100. L. E. Allen. 1989. 'A Continuous Process for Powder Coating Carbon Fibers'. Master Thesis, Clemson University, Clemson, U. S. A.

101. B. W. Gantt. 1987. 'Thermoplastic Coating of Carbon Fibers'. Master Thesis, Clemson University, Clemson, U. S. A.

102. D. D. Edie, B. W. Gantt, G. C. Lickfield, M. J. Drews and M. S. Ellison. 1989. 'Thermoplastic Coating of Carbon Fibers'. Thermoplastic Matrix Composite Materials. ASTM STP 1004, pp. 50-61.

103. J. W. Klett and D. D. Edie. 'Flexible Towpreg for the Fabrication of High Thermal Conductivity Carbon/Carbon Composites'. Clemson University, Clemson, U. S. A.

104. J. W. Klett. 1991. 'Towpreg Formation for Carbon/Carbon Composites'. Master Thesis, Clemson University, Clemson, U. S. A.

105. N. J. Johnston, T. W. Towell, J. M. Marchello and R. W. Grenoble. 1997. 'Automated Fabrication of High Performance Composites: An Overview of Research at the Langley Research Center'. Proceedings of ICCM 11, Australia, pp. 85-91.

106. M. Hugh, J. Marchello, R. Baucom and N. Johnston. 1992. 'Composites from Powder Coated Towpreg: Studies with Variable Tow Sizes'. 37th SAMPE International Symposium, pp. 1040-1051.

107. L. Drzal, S. Iyer. 1990. 'A Formable, Flexible Composite Preform from Powder-Impregnated Fiber Tows'. Proceedings of ASM/ESD 6, USA, pp. 345-350.

108. R. Baucom and J. Marchello. 1990. 'LaRC Powder Prepreg System'. 35th SAMPE International Symposium, pp. 175-188.

109. U. S. PATENT Number 5,057,338 of Oct. 1991.

110. U. S. PATENT Number 5,364,657 of Nov. 1994.

111. U. S. PATENT Number 5,409,757 of Apr. 1995.

112. A. Ogden, M. Hyer, J. Muellerleile, G. Wilkes and A. Loos. 1990. 'The Development of an Alternative Thermoplastic Powder Prepregging Technique'. American Society for Composites, 5th Technical Conference, U.S.A., pp. 249-258.

113. U. S. PATENT Number 5,094,883 of 1992.

114. U. S. PATENT Number 5,171,630 of 1992.

115. T. Bullions, A. Loos and J. McGrath. 1999. 'Advanced Composites Manufactured via Dry Powder Prepregging'. Proceedings of ICCM 12, Paris, France.

116. J. Thorne, M. Sohn. 1990. 'Electrostatic Dry Powder Prepregging of Carbon Fiber'. 35th SAMPE International Symposium, pp. 2086-2101.

117. M. Hoisington, J. Seferis and D. Thompson. 1992. 'Scale-up for Hot Melt Prepreg Manufacturing'. 37th SAMPE International Symposium, pp. 264-277.

118. Ganga, R. A. 1986. Flexible Composite Material and Process for Producing Same. US Pat. Nº 4614678.

119. S. Padaki and L. Drzal. 1997. 'A Consolidation Model for Polymer Powder Impregnated Tapes'. Journal of Composite Materials, Vol. 31, pp. 2202-2227.

120. Vishal Mallick. 2001. 'Thermoplastic Composte based Processing Thecnologies for High Performance Turbomachinery Components'. Composites: Part A, pp. 1167-1173.

121. Jun S. Lee and Francis L. 2002. 'Investigation for Injection Molding of Long Fiber Reinforced Polypropylene'. ANTEC'02, 5-9 Maio, S. Francisco, California, USA.

122. M. Hou, L. Ye and Y.Mai. 1997. 'Manufacturing Process and Mechanical Properties of Thermoplastic Composite Components'. Journal of Materials Processing Technology, **63**, pp. 334-338.

123. M. Akermo and T. Astrom. 2000. 'Modelling Component Cost in Compression Moulding of Thermoplastic Composite and Sandwich Components'. Composites Part A 31, pp. 319-333.

124. K. Ramani, H. Borgaonkar and C. Hoyle. 1995. 'Experiments on Compression Moulding and Pultrusion of Thermoplastic Powder Impregnated Towpregs'. Composites Manufacturing Vol. 6, No. 1, pp. 35-43.

125. L. Ye, V. Klinkmuller and K. Friedrich. 1992. 'Impregnation and Consolidation Mechanisms in Processing of GF/PP Composites from Powder Impregnated Fiber Bundles'. Proceedings of ECCM 5, Bordeaux, France, pp.423-428.

126. K. M. Nelson, J-A. E. Manson and C. Seferis. 1990. 'Compression Thermal Analysis of the Consolidation Process for Thermoplastic Matrix Composites'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 3, pp. 216-231.

127. M. Hou, K. Friedrich. 1990. 'Stamp Forming of Continuous Fiber/polypropylene Composites'. Proceedings of ECCM 4, Stutgart, pp. 129-139.

128. T. Simmons. 1993. 'Effect of Mold Parameters on Consolidation of Thermoplastic Composite Laminates'. 38th SAMPE International Symposium, pp. 2000-2010.

129. H. Krauss, G. Kempe and N. Burkle. 1993. 'Heating of Continuous-Fibre-Reinforced Thermoplastic Laminates Prior to Thermoforming'. ICCM 9, Vol. II, Madrid, Spain, pp.325-332.

130. G. Sala, L. Di Landro and D. Cassago. 2002. 'A Numerical and Experimental Approach to Optimise Sheet Technologies: Polymers Thermoforming'. Materials & Design, **23**, pp. 21-39.

131. S. Andrieu, F. Schmidt and Y. Maoult. 2002. 'Infrared Heating Modelling of Thermoplastic Sheets in Thermoforming Process'. Proceedings of PPS-18, Portugal.

132. Dong-Joo Lee and Ick-Jae Shin. 2002. 'Effects of Vacuum, Mold Temperature and Cooling Rate on Mechanical Properties of Press Consolidated Glass Fiber/PET Composite'. Composites Part A **33**, pp. 1107-1114.

133. F. Torres and S. Bush. 2000. 'Sheet Extrusion and Thermoforming of Discrete Long Glass Fiber Reinforced Polypropylene'. Composites Part A Vol. 31, No. 1, pp. 1289-1294.

134. T Lafuente, J. Nowacki, P. Mitschang, A. Torres Marques and M. Neitzel. 2002. 'Tailored Blank Technology: a one-step-process'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 15, pp. 355-371.

135. D. Bhattacharyya, R. J. Dykes and S. J. Mander. 1999. 'Manufacturing Thermoplastic Composite Sheet Profiles by Roll Forming'. Proceedings of ICCE-6, U.S.A. pp. B5-B8.

136. F. N. Cogswell. 1992. Thermoplastic Aromatic Polymer Composites. Butterworth Heinemann.

137. R Dykes, S. Mander and D. Bhattacharyya. 2000. 'Roll Forming Continuous Fibre-reinforced Thermoplastic Sheets: Experimental Analysis'. Composites Part A **31**, pp. 1395-1407.

138. J. A. Larock, H. T. Hahn and D. J. Evans. 1989. 'Pultrusion Process for Thermoplastic Composites'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 2, pp. 216-229.

139. H. Chandler, B. Devlin and A. Gibson. 1993. 'Impregnation Mechanics for the Melt Pultrusion of Thermoplastic Matrix Composites'. ICCM 9,Vol. III, Spain, pp. 737-744.

140. J. Mota. 1999. 'Desenvolvimento de uma Cabeça de Pultrusão para Compósitos de Matriz Termoplástica'. Tese de Mestrado, Universidade do Minho, Portugal.

141. M. L. Wilson, J. D. Buckley, G. E. Dickerson, G. S. Johnson, E. C. Taylor and E. W. Covington. 1989. 'Pultrusion Process Development of a Graphite Reinforced Polyetherimide Thermoplastic Composite'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 2, pp. 231-244.

142. W. Lee, G. Springer and F. Smith. 1991. 'Pultrusion of Thermoplastics-a Model'. Journal of Composite Materials, Vol. 25, pp. 1632-1652.

143. G. Bechtold, S. Wiedmer, and K. Friedrich. 2002. 'Pultrusion of Thermoplastic Composites – New Developments and Modelling Studies'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 15, pp. 443-465.

144. Dae-Hwan Kim, Woo Il Lee, Klaus Friedrich. 'A Model for a Thermoplastic Pultrusion Process Using Commingled Yarns. 2001. Composites Science and Technology, 61, pp. 1065-1077.

145. B. Pipes and B. Astrom. 1991. 'Correlation Between Modeling and Experiments for a Thermoplastic Pultrusion Process'. Proceedings of ICCM VIII, Vol. 2, pp. 13A-1/13-A-9.

146. Mehrdad N. and G. Nejhad. 1997. 'Thermal Analysis for Thermoplastic Composite Tow/Tape Preheating and Pultrusion'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 10, pp. 504-523.

147. Reinforced Plastics. April 2001. Elsevier Science Lda.

148. New Thermoplastic Technologies Heat Up Pultrusion. 2001. Composites Technology, pp. 32-35.

149. W. Michaeli and D. Jurss. 1996. 'Thermoplastic Pull-Braiding: Pultrusion of Profiles with Braided Fibre Lay-up and Thermoplastic Matrix Systems (PP)'. Composites Part A Vol. **27**, No. 1, pp. 3-7.

150. G. Bechtold, K. Kameo, F. Langler, H. Hamada and K. Friedrich. 1999. 'Pultrusion of Braided Thermoplastic Commingled Yarn-Simulation of the Impregnation Process'. 5th International Conference on Flow Process in Composite Materials, U.K., pp. 257-264.

151. K. Ramani, A. K. Miller and M. R. Cutkosky. 1992. 'A New Approach to the Forming of Thermoplastic-Matrix Continuous Fiber Composites-Part 1: Process and Machine'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 5, pp. 184-201.

152. H. Hamada, H. Satoh, M. Nakamura, Z. Maekawa and D. Hull. 1993. 'Fabrication of Carbon/PEEK Composites Tubes and their Energy Absorption Performance'. ICCM 9, Vol. II, Madrid, Spain, pp.197-204.

153. H Hamada, J. Coppola, D. Hull, Z. Maekawa and H. Sato. 1992. 'Comparison of Energy Absortion of Carbon/Epoxy and Carbon/PEEK'. Composites, Vol. 23, pp. 245-251.

154. Yarlagadda S., Heider D., Tierney J and Gillespie J. 2001. 'Rapid Automated Induction Lamination - (RAIL) of Carbon Thermoplastic Laminates: Process Optimisation and Prove-out'. 22nd SAMPE International Conference, Paris, France, pp. 194-205.

155. J. Dijkstra. 1993. 'Rubber Forming of Continuous Fiber Reinforced Thermoplastic Composites'. Proceedings of ICCM 9, vol. II, Madrid, Spain. pp. 357-364.

156. S. Lindstedt, H. Bersee, A. Beukers. 2003. 'Diaphragm Forming of Thermoplastic Composites Using Silicone Rubber Diaphragms'. Proceedings of ICCM14, S. Diego, USA.

157. A. Lystrup and T. Andersen. 1998. 'Autoclave Consolidation of Fibre Composites with a High Temperature Thermoplastic Matrix'. Journal of Materials Processing Technology, **77**, pp. 80-85.

158. Reinforced Plastics. June 1998. Elsevier Science Lda.

159. N. Johnston, H. Belvin, R. Cano, J. Marchello and A. Hulcher. 1999. 'A Prototype Research Laboratory for Automated Fabrication of High Performance Composites'. Proceedings of ICCM 12, Paris, France.

160. D. Hauber, L. Hill. 1990. 'Fiber Placement of Thermoplastic Composites on Complex Shapes'. Proceedings of ASM/ESD 6, USA, pp. 351-358.

161. C. Mahieux. 2001. 'Cost Effective Manufacturing Process of Thermoplastic Matrix Composites for the Traditional Industry: The Example of a Carbon-fibre Reinforced Thermoplastic Flywheel'. Composite Structures, **52**, pp. 517-521.

162. H. Do, L. Paton, S. John and I. Herszberg. 1999. 'Automated Consolidation During the Manufacture of Composite Material Based Components'. Proceedings of ICCM 12, Paris, France.

163. M. D. Wakeman, P. -O. Hagstrand, F. Bonjour, P.-E. Bourban and J.-A. Manson. 2002. 'Robotic Tow Placement for Local Reinforcement of Glass Mat Thermoplastics (GMTs)'. Composites Part A **33**, pp. 1199-1208.

164. S. T. Peters, W. D. Humphrey and R. F. Foral. Filament Winding Composite Structure Fabrication. SAMPE.

165. S. G. Advani. 1994. Flow and Rheology in Polymer Composites Manufacturing. Chapter 14 – Filament Winding, Elsevier Science.

166. Reinforced Plastics. October 2002. Elsevier Science Lda.

167. Reinforced Plastics. September 1998. Elsevier Science Lda.

168. M. Bannister. 2001. 'Challenges for Composites into the Next Millennium – a Reinforcement Perspective'. Composites Part A **32**, pp. 901-910.

169. S. Aivazzadeh, J. A. Ateba, D. Hearn and G. Vervhery. 1995. 'A Prototype Machine for the Manufacture of Filament-Wound Thermoplastic Matrix Composite Structures'. Proceedings of ICCM-10, Whistler, Canada, pp. 389-396.

170. R. Sharp, S. Holmes and C. Woodall. 1995. 'Material Selection/Fabrication Issues for Thermoplastic Fiber Placement'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 8, pp. 2-14.

171. C. Werdermann, K. Friedrich, M. Cirino and B. Pipes. 1989. 'Design and Fabrication of an On-line Consolidation Facility for Thermoplastic Composites'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 2, pp. 293-306.

172. H. Wittich and K. Friedrich. 1992. 'Tape-winding of High Performance Thermoplastic Matrix Composites'. Proceedings of ECCM 5, France, pp. 465-470.

173. Leif A. Carlsson. 1991. Composite Materials Series, 7 – Thermoplastic Composite Materials. Elsevier.

174. F. Haupert, K. Friedrich, D. Cutolo and A. Savadori. 1994. 'On Processing and Properties of Rings Wound from Thermoplastic Powder Impregnated / Continuous Fiber Composites'. International Meeting on Composite Materials, Milan, Italy.

175. G. Sala and D. Cutolo. 1996. 'Heated Chamber Winding of Thermoplastic Powder-impregnated Composites Part 1. Technology and Basic Thermochemical Aspects'. Composites: Part A 27A, pp. 387-392.

176. B. Tomas Astrom and R. Biron Pipes. 1990. 'Thermoplastic Filament Winding with On-line Impregnation'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 3, pp. 314-324.

177. B. Astrom and R. Pipes. 1990. 'Thermoplastic Filament Winding with On-line Impregnation'. American Society for Composites, 5th Technical Conference, U.S.A., pp. 219-225.

178. M. Duvall and K. Ramani. 1995. 'In-Situ Composites Manufacture using an Electrostatic Spray Process and Filament Winding'. Proceedings of ICCM-10, Vol. 3 Canada, pp.469-476.

179. F. Haupert, C. Chen and Klaus Friedrich. 1995. 'Manufacturing of Thermoplastic Composite Parts by Combined Filament Winding and Injection Moulding'. Proceedings of ICCM-10, Whistler, Canada, pp. 381-388.

180. G. J. Sweeney, P. F. Monaghan, M. T. Brogan and S. F. Cassidy. 1995. 'Reduction of Infra-red Heating Cycle Time in Processing of Thermoplastic Composites Using Computer Modelling'. Composites Manufacturing, Vol. 6 No. 3-4, pp. 255-262.

181. F. Haupert and K. Friedrich. 1995. 'Processing-related Consolidation of High Speed Filament-wound Continuous Fibre/Thermoplastic Composite Rings'. Composites Manufacturing, Vol. 6 No. 3-4, pp. 201-204.

182. B. Lauke, A. Schone and K. Friedrich. 1993. 'High Performance Thermoplastic Composites Fabricated by Filament Winding'. International Conference on Advanced Composite Materials, Australia, pp. 883-889.

183. Po-Jen Shih. February 1997. 'On-Line Consolidation of Thermoplastic Composites'. PhD Thesis, Blacksburg, Virginia.

184. R. Funck and M. Neitzel. 1995. 'Improved Thermoplastic Tape Winding Using Laser or Direct-flame Heating'. Composites Manufacturing, Vol. 6, No. 3, pp. 189-192.

185. J. Romagna, G. Ziegmann and M. Flemming. 1995. 'Thermoplastic Filament Winding-an Experimental Investigation of the On-line Consolidation of Poly(ether imide) FIT Preforms'. Composites Manufacturing, Vol. 6, No. 3-4, pp.205-210.

186. S. Mazumdar and S. Hoa. 1993. 'Comparative Effect of Processing by Hot Gas Laser Heating on Properties of APC-2 (PEEK-CARBON) Composite Rings'. Proceedings of ICCM 9, Vol. II, Madrid, Spain. pp. 341-348.

187. F. Ferraro, G. Vita, M. Marchetti, A. Cutolo and L. Zeni. 1990. 'Laser Processing of Thermoplastic Matrix Filament Wound Composites'. Proceedings of ECCM 4, Stutgart, pp. 89-94.

188. C. Pistor, M. Yardimci and S. Guçeri. 1999. 'On-line Consolidation of Thermoplastic Composites Using Laser Scanning'. Composites Part A 30, pp. 1149-1157.

189. B. Coffenberry, D. Hauber and M. Cirino. 1993. 'Low Cost Alternative: In-situ Consolidated Thermoplastic Composite Structures'. 38th SAMPE International Symposium, pp. 1640-1650.

190. J. Ateba, S. Aivazzadeh, D. Hearn, G. Verchery. 1995. 'Welding Pressure in Filament Winding of Thermoplastics Prepregs'. Proceedings of ICCE-2, pp. 41-42.

191. P. Yarlagadda and T. Chai. 1998. 'An Investigation into Welding of Engineering Thermoplastics Using Focused Microwave Energy'. Journal of Materials Processing Technology, **74**, pp. 199-212.

192. F. Haupert and K. Fredrich. 1994. 'Characterization of the Consolidation and Impregnation Quality of Thermoplastic Filament Wound Composite Rings'. ECCM 6, Hamburg, Germany, pp. 333-341.

193. S. K. Mazumdar and S. V. Hoa. January 1996. 'Determination of Manufacturing Conditions for Hot-gas-aided Thermoplastic Tape Winding'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 9, pp. 35-53.

194. P. Klein, P. Reinicke, F. Haupert and K. Friedrich. 1999. 'Winding of Extruded Thermoplastic Tapes by Using a Hot Air Heat Source'. 5th International Conference on Flow Process in Composite Materials, U.K., pp. 63-69.

195. C. Carpenter and J. Colton. 1993. 'On-line Consolidation Mechanism in Thermoplastic Filament Winding (Tape Laying)'. 38th SAMPE International Symposium, pp. 205-216.

196. F. Rosselli, M. H. Santare and S. I. Guçeri. 1997. 'Effects of Processing on Laser Assisted Thermoplastic Tape Consolidation'. Composites Part A, 28A, pp. 1023-1033.

197. Shao C. Dai and Lin Ye. 2002. 'Characteristics of CF/PEI Tape Winding Process with On-line Consolidation'. Composites Part A **33**, pp. 1227-1238.

198. L. McGarva, D. Bhattacharyya and T. Astrom. 1997. 'An Investigation of the In-situ Consolidation Process of Thermoplastic Filament Winding'. International Conference on Advanced Materials Development and Performance, New Zealand, pp. 495-500.

199. F. Duvall. 1999. 'Cost Comparisons of Wet Filament Winding Versus Prepreg Filament Winding For Type II and Type IV CNG Cylinders'. Proceedings of ICCM 12, Paris, France.

200. Teik-Cheng Lim and S. Ramakrishna. 2002. 'Modelling of Composite Sheet Forming: a Review'. Composites Part A **33**, pp. 515-537.

201. Leung C-L. and Liao T. T. 1989. 'Process Modeling of Thermoplastic Matrix Composites'. Advances in Thermoplastic Matrix Composite Materials, Golam M. Newaz, ASTM 1044.

202. A. Trende and B. Astrom. 2002. 'Heat Transfer in Compression Moulding of Thermoplastic Composite Laminates and Sandwich Panels'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 15, pp. 43-63.

203. C. A. Butler, R. L. Mccullough, R. Pitchumani and J. W. Gillespie, Jr. 1998. 'An Analysis of Mechanisms Governing Fusion Bonding of Thermoplastic Composites'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 11, pp. 338-363.

204. W. Lee, and G. Springer. 1987. 'A Model of the Manufacturing Process of Thermoplastic Matrix Composites'. Journal of Composite Materials, Vol. 21, pp. 1017-1055.

205. T. Gutowski, Z. Cai, S. Bauer, D. Boucher, J. Kingery and S. Wineman. 1987. 'Consolidation Experiments for Laminate Composites'. Journal of Composite Materials, Vol. 21, pp. 650-669.

206. A. Miller, C. Wei and A. G. Gibson. 1996. 'Manufacture of Polypheniylene Sulfide (PPS) Matrix Composites via the Powder Impregnation Route'. Composites Part A Vol. 27A No. 1, pp. 49-56.

207. J. Seo, and W. Lee. 1991. 'A Model of the Resin Impregnation in Thermoplastic Composites'. Journal of Composite Materials, Vol. 25, pp. 1127-1142.

208. M. Connor, A. Gibson, S. Toll and J.-A. Manson. 1993. 'A Consolidation Model for Powder Impregnated Composites'. ICCM 9,Vol. III, Spain, pp. 575-583.

209. J. Westhuizen, and J. Du Plessis. 1994. 'Quantification of Unidirectional Fiber Bed Permeability'. Journal of Composite Materials, Vol. 28, pp. 619-637.

210. G. Gutowski, T. Morigaki and Z. Cai. 1987. 'The Consolidation of Laminate Composites'. Journal of Composite Materials, Vol. 21, pp. 172-188.

211. M. Connor, S. Toll, J.-A. E. Manson and A. G. Gibson. 1995. 'A Model for the Consolidation of Aligned Thermoplastic Powder Impregnated Composites'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 8, pp. 138-162.

212. B. Lauke, K. Schnider and K. Friedrich. 1992. 'Interlaminar Shear Strength Measurement of Thin Composite Rings Fabricated by Filament Winding'. Proceedings of ECCM 5, France, pp. 313-318.

213. D. Evans. 1993. 'Design Considerations for Fiber Placement'. 38th SAMPE International Symposium, pp. 189-204.

214. B. Lauke and K. Friedrich. 1993. 'Evaluation of Processing Parameters of Thermoplastic Composites Fabricated by Filament Winding'. Composites Manufacturing, Vol. 4 No. 2, pp. 93-101.

215. Dannielle Kugler and Tess Moon. 2002. 'The Effects of Mandrel Material and Tow Tension on Defects and Compressive Strength of Hoop-Wound, On-line Consolidated, Composite Rings'. Composites Part A **33**, pp. 861-876.

216. D. Wood and S. Mantell. 1993. 'Application of Statistical Design of Experiments to Thermoplastic Tape Laying'. 38th SAMPE International Symposium, pp. 152-162.

217. D. L. James, W. Z. Black. 1996. 'Thermal Analysis of Continuous Filament-Wound Composites'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 9, pp. 54-75.

218. D. L. James and W. Z. Black. 1997. 'Experimental Analysis and Process Window Development for Continuous Filament-Wound APC-2'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 10, pp. 254-276.

219. F. O. Sonmez and H. Thomas Hahn. 1997. 'Thermoviscoelastic Analysis of the Thermoplastic Composite Tape Placement Process'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 10, pp. 381-414.

220. Fazil Sonmez, H. Thomas Hahn and Mustafa Akbulut. 2002. 'Analysis of Process-induced Residual Stresses in Tape Placement'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 15, pp. 525-544.

221. M. N. Ghasemi, R. D. Cope and S. I. Guçeri. 1991. 'Thermal Analysis of In-situ Thermoplastic Composite Tape Laying'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 4, pp. 20-45.

222. M. N. Ghasemi Nejhad. 1993. 'Issues Related to Processability during the Manufacture of Thermoplastic Composites Using On-line Consolidation Techniques'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 6, pp. 130-146.

223. F. O. Sonmez and H.Thomas Hahn. 1997. 'Analysis of the On-line Consolidation Process in Thermoplastic Composite Tape Placement'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 10, pp. 543-572.

224. H-C. Chen and S-M. Chiao. 1996. 'Fiber Consolidation in the Filament Winding Process: Modelling with Undulating Channels'. Composites Science and Thecnology (**56**), pp. 1161-1169.

225. S. Ranganathan, G. Advani and M. Lamontia. 1995. 'A Non-Isothermal Process Model for Consolidation and Void Reduction During the In-Situ Tow Placement of Thermoplastic Composites'. Journal of Composite Materials, Vol. 29, pp. 1040-1062.

226. J. E. Shigley, C. R. Mischke. 1989. Mechanical Engineering Design, 5th edition, McGraw-Hill.

227. William Licht. Air Pollution Control Engineering, second edition, Marcel Dekker, Inc., New York.

228. Murray R. Spiegel. 1977. Probabilidade e Estatística. McGraw-Hill.

229. Alexander M. Mood, Franklin A. Graybill, Duane C. Boes. Introduction to the Theory of Statistics, 3rd edition. McGraw-Hill.

230. R. S. Burington, D. C. May. Handbook of Probability and Statistics with Tables. 2nd edition, McGraw-Hill.

231. G. Hahn & S. Shapiro. 1994. Statistical Models in Engineering. John Wiley & Sons.

232. R. Campos Guimarães, J. Sarsfied Cabral. 1999. Estatística, McGraw-Hill, Inc.

233. Stephen Tsai and Thomas Hahn. 1980. Introduction to Composite materials. Technomic Publishing Company.

234. Stephen Tsai and Antonio Miravete. 1988. Diseño y Analisis de Materiales Compuestos. Editorial Reverté, S. A.

235. P. K. Mallick. 1988. Fiber-Reinforced Composites – Materials, Manufacturing, and Design. Marcel Dekker, Inc.

236. Carlsson, Leif A. 1997. Experimental Characterization of Advanced Composite Materials. Technomic Publishing Company, Inc.

237. A. Miravete, P. Antequera, L. Jimenez e. Calculo y Deseno de Estructuras de Materiales Compuestos de Fibras de Vidrio. 1993. Secretariado de Publicationes, Univ. Zaragoza, Espanha.

238. Carl Zweben, H. Thomas Hahn and Tsu-Wei Chou. Mechanical Behavior and Properties of Composites Materials-Vol. I. Technomic Publishing Co.

239. Bryan Harris. 1986. Engineering Composite Materials. The Institute of Metals.

240. M. W. Hyer.1998. Stress Analysis of Fiber-Reinforced Composite Materials. McGraw-Hill.

241. Fernando Martins de Brito. 1998. Comportamento Mecânico das Camadas Usadas na Construção de Materiais compósitos de Matriz Polimérica. Edição do INEGI.

242. Chamis C. and Stock T. 1990. Probabilistic Simulation of Uncertainties in Composite Uniaxial Strengths. Proc. of 45th SPI Annual Conference, pp. 1-7.

243. Robert M. Jones. 1999. Mechanics of Composite Materials. Taylor & Francis.

244. A. Spencer. 1984. Continuum Theory of the Mechanics of Fibre-reinforced Composites. Springer Verlag.

245. Suzana Cabral-Fonseca. 2001. 'Caracterização de Interfaces em Compósitos de Matriz Termoplástica Reforçada com Fibras de Vidro Longas'. Tese de Mestrado, Universidade do Minho, Portugal.

246. Reinforced Plastics. January 2003. Elsevier Science Lda.

247. J. Brandrup and E. Immergut and E. Grulke. 1999. Polymer Handbook. John Wiley & Sons, Inc.

248. J. Thomason. 2002. 'Structure-Processing-Performance Relationships of Thermoplastic Composites for Automotive Applications. Proceedings of ECCM 10, Brugge, Belgium.

249. Charles A. Harper. 1992. Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites. McGraw-Hill.

250. George Odian. 1991. Principles of Polymerization. John Wiley & Sons.

251. K. Velde and P. Kikens. 2001. 'Thermoplastic Polymers: Overview of Several Properties and their Consequences in Flax Fibre Reinforced Composites'. Polymer Testing, **20**, pp. 885-893.

252. L. R. Pope and C. W. Ward. 1998. Manual on Test Sieving Methods. ASTM.

253. Alberto G. Castro, José A. Covas e António C. Diogo. Reologia e suas Aplicações Industriais, Instituto Piaget.

254. J. M. Dealy and P. C. Saucier. 2000. Rheology in Plastics Quality Control. Hanser Publishers, Munich.

255. Baird, Donald G. 1995. Polymer Processing: Principles and Processing. Butterworth-Heinemann.

256. I. M. Ward, D. W. Hadley. 1993. Mechanical Properties of Solid Polymers. John Wiley & Sons.

257. J. A. Covas, J. F. Agassant, A. C. Diogo, J. Vlachopoulos and K. Walters. 1994. Rheological Fundamentals of Polymer Processing. Kluwer Academic Publishers.

258. Roger I. Tanner. 1985. Engineering Rheology. Clarendon Press - Oxford.

259. Zehev Tadmor and Costas G. Gogos. 1979. Principles of Polymer Processing. John wiley & Sons.

260. J. P. Nunes, J. F. Silva, A. T. Marques, N. Crainic and S. Cabral-Fonseca. 2003. 'Production of Powder Coated Towpregs and Composites'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 16, pp. 231-248.

261. Gerald Scott and dan Gilead. 1995. Degradable Polymers. Chapman & Hall.

262. Fred W. Billmeyer. 1984. Textbook of Polymer Science. John Wiley & Sons.

263. G. M. Swallowe. 1999. Mechanical Properties and Testing of Polymers. Kluwer Academic Publishers.

264. Handbook of Polymer Science and Technology. 1989. Volume 2, Edited by Nicholas P. Cheremisinoff.

265. T. Shyr, S. Yang and J. Kuo. 1993. 'Melting Behaviour of CF/PEEK Composite'. ICCM 9, Vol. II, Madrid, Spain, pp.283-291.

266. J. Denault and M. Bureau. 2000. 'Processing Structure Properties of Continuous Glass Fiber Polypropylene'. 21st SAMPE International Conference, Paris, France, pp. 329-340.

267. A. Wong and F. Lam. 2002. 'Study of Selected Thermal Characteristics of Polypropylene/polyethylene Binary Blends using DSC and TGA'. Polymer Testing, **21**, pp. 691-696.

268. V. Timoshenko and J. Goodier. 1970. Theory of Elasticity. McGraw-Hill.

269. Yu. Tarnopol'skii, T. Kincis. 1985. 'Static Test Methods for Composites'. Van Nostrand Reinhold Company Inc.

270. S. Yoon W. Cho and C. Kim. January/February 1997. 'Measurement of Modulus in Filament Wound Ring Specimen Using Split Disk Test'. Experimental Techniques, pp. 25-28.

271. Nunes J. P., Silva J. F., van-hattum F. and Marques A. T. 2004. 'Filament Winding Processing Conditions to Produce Thermoplastic Composites from Towpregs'. Proceedings of ANTEC04, Chicago, USA.

272. J. F. Silva, J. P. Nunes, L. Silva, A. S. Pouzada, e A. T. Marques. 1999. 'Fabrico de TOWPREGS', III Congreso Nacional de Materiales Compuestos, MATCOMP 99, Málaga, Espanha.

273. Nunes, J. P., Pouzada, A. S, Silva, J. F., Novo, P. J. e Marques, A. T. 2000. 'Development and Applications of Low Cost Thermoplastic Composites from Towpregs'. Lição convidada aos Fabricantes de Carroçarias para Automóveis Holandeses, TUD-TNO, 29 Setembro, Delft, Holanda.

274. Nunes J. P., Silva J. F., Silva L., and Marques A. T. 2000. 'The Development of Dry Coating Process to Produce Glass Reinforced Thermoplastic Matrix Towpregs'. ECCM 9, Brighton, U. K.

275. Matthias Lootens. 2000. 'Development, Production and Analyse of Towpreg Products'. Relatório para obtenção da Licenciatura em Engenharia Industrial, INEGI-CEMACOM, Porto.

276. J. P. Nunes, F. W. Van Hattum, C. A. Bernardo, J. F. Silva and A. T. Marques. 2004. 'Advances in Thermoplastic Matrix Towpreg Processing'. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 17, pp. 523-544.

277. N. Crainic, J. F. Silva, P. Vieira, J. P Nunes, e A. T. Marques. 2001. 'The Influence of Processing Parameters in the Production of Glass Reinforced Thermoplastic Matrix Towpregs'. Actas da 10ª Conferência Internacional da Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM), Coimbra, Portugal.

278. J. F Silva. 2002. 'A PCT Application: Equipment to Produce Continouslly Low-cost Thermoplastic Matrix Prepregs'. Seminário – Growing and Realising the Value of Intellectual Property. – Reitoria da Universidade do Porto.

279. N Crainic, J F M G Silva, J P L G Nunes, P J P Novo, P A Q S Vieira e A T Marques. 2002. 'The Influence of Processing Parameters in the Production of Glass Reinforced Thermoplastic Matrix Towpregs'. Key Engineering Materials, (CD).

280. Nunes, J. P. Silva, J. F., F. W. Van Hattum and C. A. Bernardo. 2002. 'Composite Engineering Structures from Thermoplastic Matrix Towpregs'. **Keynote**, Polymer Processing Society (PPS), Guimarães, Portugal.

281. Nunes, J. P. Silva, J. F., Oliveira M. J. and Marques, A. T. 2002. 'The Influence of Processing Conditions in the Production of Glass Reinforced Thermoplastic Matrix Towpregs'. ECCM 10, Brugge, Bélgica.

282. Ana Zamora Bragado. 2003. 'Improving Low-cost Continuous Fibre Thermoplastic Composite by Tailoring Fibre Matriz Adhesion'. Relatório para obtenção da Licenciatura em Engenharia Mecânica, INEGI-CEMACOM, Porto.

283. James Newell and Allan Puzianowski. 1997. 'Development of a Pneumatic Spreading System for Kevlar-Based SiC-Precursor Carbon Fiber Tows. 23 rd American Conference on Carbon, pp. 508-509.

284. Victor L. Streeter e E. Benjamin Wylie. 1982. Mecânica dos Fluidos. McGraw-Hill.

285. Nicholas P. Cheremisinoff and Ramesh Gupta. 1983. Handbook of Fluids in Motion. Ann Arbor Science.

286. B. S. Massey. 1989. Mecânica dos Fluidos. Fundação Caloust Gulbenkian.

287. International Encyclopedia of Composites. 1991. Volume 5, Stuart M. Lee. VCH Publishers.

288. J. P. Holman. 1983. Tranferência de Calor. McGraw-Hill.

289. Robert Perry, Don Green and James Maloney. 1984. Perry's Chemical Engineers Handbook. McGraw-Hill.

290. Nunes J. P., Silva J. F., Novo P. J., Marques A. T., and Pouzada A. S. 2001. 'Production of Structures from Thermoplastic Composite Towpregs'. ANTEC'01, Dallas, USA.

291. Nunes J. P., Silva J. F., Crainic N., Vieira P., Rosin D. and Marques, A. T. 2001. 'Filament Wound Pipes Made with Thermoplastic Towpregs and Coated Tapes'. 8th International Conference on Composites Engineering-ICCE-8, Tenerife, Spain.

292. Nunes J. P., Silva J. F., Crainic N. and Marques, A. T. 2001. 'Thecnological Developments to Produce Low-cost Thermoplastic Reinforced Composites by Filament Winding'. 7th Europeean Conference on Advanced Materials –EUROMAT 2001, Rimini, Italy.

293. J. F. Silva, J. P. Nunes, P. Vieira, D. Rosin and A. Marques. 2001. 'Utilização de Towpregs de Matriz Termoplástica na Produção de Tubos por Enrolamento Filamentar'. Actas del IV Congreso Nacional de Materiales Compuestos, Gijón, Espanha, pp. 741-745.

294. Nunes J. P., Silva J. F., Vieira P. and Marques, A. T. 2002. 'Advances on Filament Winding Technology to Produce Composites from Thermoplastic Towpregs and Coated tapes'. ANTEC'02, California, USA.

295. Silva J. F. 1996. 'Estudo da Resistência à Pressão Interior Após Impacto de Tubagem Produzida por Enrolamento Filamentar'. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal.

296. PULTREX Filament Winding Machine Specifications. 1992. Pultrex Lda, Clacton-on-Sea, England.

297. L. Engel, H. klingele, G. Ehrenstein and H. Schaper. 1978. An Atlas of Polymer Damage. Wolfe Science Books.

ANEXO I

PROPRIEDADES DAS MATÉRIAS-PRIMAS

ANEXO I-1

PROPRIEDADES DO POLIPROPILENO

PROPRIEDADES TÍPICAS DO POLIPROPILENO E PROPRIEDADES FORNECIDAS PELO FABRICANTE

PLASCAMS MATERIAL DATA SHEET

Material: Polypropylene (homopolymer), (**PP**)

Resin Type: TP Semi-Crystalline, **Cost:** 660 £/tonne **SG:** 0,905

Max. Operating Temp.: 100 ºC
Surface Hardness: RR90
Water Absorption: 0,02 %
Lin. Expansion (×E-5): 10 m/m/ºC
Tensile Strength: 33 MPa
Flammability: HB UL94
Flexural Modulus: 1,5 GPa
Oxygen Index: 17 %
Elongation@Breack: 150 %
Volume resitivity: 17 log ohmcm
Strain@Yield: 10 %
Dielectric Strength: 28 MV/m
Notched Izod: 0,07 kJ/m
Dielect. Constant 1 kHz: 2,28
HDT (.46MPa/66.7psi): 105 deg. C
Dissipat'n Fact. 1 MHz: 0,0001
HDT (1.8MPa/261psi): 65 deg. C

Melt Temperature: 210 to 290 ºC
Mould Shrinkage: 1,5 %
Mould Temperature: 20 to 60 ºC

ADVANTAGES: Good chemical resistance. Good fatigue resistance. Better temperature resistance than HDPE. Lower density than HPDE.

DISADVANTAGES: Oxidative degradation is accelerated by contact with certain materials, e.g. copper. High mould shrinkage and thermal expansion . High creep. Poor UV resistance.

APPLICATIONS: Buckets, bowls, general mechanical parts, bottle crates, toys, medical components, washing machine drums, pipes, battery cases, bottles, bottles caps. Rubber modified PP for impact resistant components such us bumpers. Talc-filled polypropylene for additional stiffness at elevated temperatures, (e.g. jug kettle applications). Films for packing (e.g. cigarette packets). Fibres for carpeting and artificial sports surfaces.

RESULTADOS DOS ENSAIOS COM PENEIROS
(GRANULOMETRIA)

Tabela I-1.1 Resultados médios dos ensaios com peneiros do polipropileno.

Peneiros: recipiente/230/170/120/80/60/50/40/30

Nº do peneiro	Abertura	Diâmetro médio de partícula	Massa de partículas retida	Frequência relativa	Frequência acumulada
-	μm	μm	g	%	%
recipiente	0	31,5	0,01	0,01	0,01
230	63	76,5	0,67	0,67	0,68
170	90	107,5	2,44	2,44	3,12
120	125	152,5	7,88	7,88	11,0
80	180	215,0	12,42	12,42	23,42
60	250	275,0	7,91	7,91	31,33
50	300	362,5	23,86	23,85	55,18
40	425	512,5	40,59	40,57	95,75
30	600	725,0	4,26	4,26	100,0
20	850	>850	0,00	-	-

Peneiros: recipiente/120/100/80/70/60

Nº do peneiro	Abertura	Diâmetro médio de partícula	Massa de partículas retida	Frequência relativa	Frequência acumulada
-	μm	μm	g	%	%
recipiente	0	31,5	3,68	3,71	3,71
120	125	137,5	2,35	2,37	6,08
100	150	165,0	4,78	4,82	10,90
80	180	196,0	3,24	3,27	14,17
70	212	231,0	9,20	9,28	23,45
60	250	550,0	75,88	76,57	100,0

RESULTADOS DOS ENSAIOS NO REÓMETRO DE PRATOS PARALELOS
(VISCOSIDADE)

Tabela I-1.2 Viscosidade dinâmica do polipropileno a 200 ºC.

Amostra 1				Amostra 2				Amostra 3			
Temp.	**Freq.**	$\lvert G^* \rvert$	$\lvert \eta^* \rvert$	**Temp.**	**Freq.**	$\lvert G^* \rvert$	$\lvert \eta^* \rvert$	**Temp.**	**Freq.**	$\lvert G^* \rvert$	$\lvert \eta^* \rvert$
ºC	**Hz**	**Pa**	**Pa.s**	**ºC**	**Hz**	**Pa**	**Pa.s**	**ºC**	**Hz**	**Pa**	**Pa.s**
200,1	31,6	74011	373,0	200,1	31,6	62679	315,9	200,0	31,6	64986	327,5
200,0	23,7	65286	438,7	200	23,7	55396	372,3	200,1	23,7	60098	370,6
200,0	17,8	57685	516,4	200	17,8	48711	436,1	200,0	17,8	55365	419,0
200,1	13,3	49990	596,7	200	13,3	43033	513,7	200,0	13,3	49633	463,4
200,0	10,0	43352	690,0	200,1	10,0	36857	586,6	200,0	10,0	44498	509,9
200,0	7,50	37167	788,7	199,9	7,50	32095	681,1	200,0	7,50	40965	576,6
200,0	5,63	31648	895,5	200	5,63	26979	763,9	199,9	5,63	37015	640,7
200,0	4,22	26870	1013,9	200,1	4,22	22983	868,1	200,1	4,22	32773	695,5
200,0	3,16	22393	1127,1	200	3,16	19004	957,1	200,0	3,16	29557	771,5
199,9	2,37	18705	1255,7	200	2,37	15947	1070,5	200,0	2,37	26476	848,0
200,0	1,78	15467	1384,6	200	1,78	13232	1185,0	200,0	1,78	23118	909,2
200,0	1,33	12612	1505,4	200,1	1,33	10840	1294,3	200,0	1,33	20384	984,8
199,9	1,00	10229	1628,0	200,1	1,00	8839	1407,4	200,0	1,00	18060	1071,9
200,0	0,750	8226	1746,2	200	0,750	7201	1529,0	200,0	0,750	15669	1141,9
200,1	0,562	6587	1864,2	200,1	0,562	5766	1632,3	200,1	0,562	13726	1228,9
200,0	0,422	5238	1976,9	200	0,422	4640	1751,8	200,0	0,422	11962	1315,2
199,9	0,316	4098	2062,2	200	0,316	3659	1842,1	200,0	0,316	10395	1404,2
200,0	0,237	3213	2156,2	200	0,237	2884	1936,4	200,0	0,237	8924	1480,3
200,0	0,178	2492	2230,4	200	0,178	2270	2032,4	200,0	0,178	7678	1564,2
200,1	0,133	1935	2304,1	200	0,133	1777	2121,7	200,0	0,133	6573	1644,9
200,1	0,100	1480	2355,3	200	0,100	1385	2205,3	200,0	0,100	5639	1733,0
200,1	0,0750	1137	2412,7	200	0,0750	1072	2274,9	200,0	0,0750	4826	1821,7
200,0	0,0562	862,5	2440,7	200	0,0562	828	2342,8	200,0	0,0562	4106	1903,7
200,0	0,0422	649,9	2452,8	200	0,0422	639	2410,7	200,0	0,0422	3476	1979,6
200,1	0,0316	489,0	2461,1	200	0,0316	489	2463,6	200,0	0,0316	2948	2061,6
199,9	0,0237	370,6	2487,0	200	0,0237	378	2534,7	200,1	0,0237	2479	2129,8
200,0	0,0178	277,1	2480,5	200	0,0178	289	2587,2	200,0	0,0178	2081	2195,1
200,0	0,0133	206,1	2459,5	200	0,0133	225	2681,8	200,0	0,0133	1748	2265,3
199,9	0,0100	155,2	2469,9	200	0,0100	190	3018,7	200,0	0,0100	1456	2317,4

Tabela I-1.3 Viscosidade dinâmica do polipropileno a 240 ºC.

Amostra 1				Amostra 2				Amostra 3			
Temp.	**Freq.**	$\|G^*\|$	$\|\eta^*\|$	**Temp.**	**Freq.**	$\|G^*\|$	$\|\eta^*\|$	**Temp.**	**Freq.**	$\|G^*\|$	$\|\eta^*\|$
ºC	**Hz**	**Pa**	**Pa.s**	**ºC**	**Hz**	**Pa**	**Pa.s**	**ºC**	**Hz**	**Pa**	**Pa.s**
240,1	31,6	41589	209,1	240,0	31,6	32474	163,7	240,0	31,6	38664	194,9
240,1	23,7	36325	244,0	240,0	23,7	32304	217,1	240,0	23,7	37068	228,6
240,0	17,8	32036	286,0	240,0	17,8	30328	271,5	240,0	17,8	33018	249,9
240,0	13,3	27479	328,2	240,0	13,3	26251	313,4	239,9	13,3	30061	280,7
240,0	10,0	23907	380,1	240,0	10,0	22707	361,4	240,0	10,0	28028	321,2
240,0	7,50	20066	425,3	240,0	7,50	19444	412,6	240,0	7,50	25282	355,9
240,0	5,63	16932	479,9	240,0	5,63	16316	462,0	240,0	5,63	22934	396,9
240,1	4,22	14078	531,3	240,1	4,22	13754	519,5	240,0	4,22	20301	430,8
240,1	3,16	11771	592,7	239,9	3,16	11429	575,6	240,0	3,16	18166	474,2
240,0	2,37	9696	650,4	240,1	2,37	9463	635,2	240,0	2,37	16216	519,4
240,0	1,78	7903	707,4	240,0	1,78	7679	687,6	240,0	1,78	14166	557,1
240,0	1,33	6383	762,1	240,0	1,33	6177	737,6	240,0	1,33	12429	600,5
240,0	1,00	5139	817,9	239,9	1,00	4964	790,3	240,0	1,00	10843	643,6
240,0	0,750	4125	875,4	240,0	0,750	3948	838,4	240,0	0,750	9392	684,5
240,1	0,562	3256	921,2	240,0	0,562	3137	888,0	240,0	0,562	8111	726,1
240,0	0,422	2557	965,9	240,1	0,422	2464	930,2	239,9	0,422	6976	767,0
240,0	0,316	2020	1017,0	239,9	0,316	1932	972,6	240,0	0,316	5978	807,5
240,0	0,237	1571	1054,5	240,1	0,237	1497	1005,3	240,0	0,237	5122	849,6
239,9	0,178	1216	1089,9	240,0	0,178	1161	1039,4	240,0	0,178	4349	886,0
240,1	0,133	943	1125,3	239,9	0,133	903	1077,5	240,0	0,133	3664	917,0
239,9	0,100	721	1148,1	240,0	0,100	691	1100,7	240,0	0,100	3100	952,7
240,0	0,0750	552	1172,3	240,1	0,0750	532	1129,6	240,0	0,0750	2606	983,5
240,0	0,0562	423	1198,3	240,1	0,0562	407	1153,2	239,9	0,0562	2203	1021,4
240,0	0,0422	323	1221,6	240,0	0,0422	310	1168,3	240,1	0,0422	1857	1057,4
240,0	0,0316	247	1246,9	240,0	0,0316	236	1188,0	240,0	0,0316	1561	1092,0
240,1	0,0237	188	1265,4	239,9	0,0237	181	1214,6	240,0	0,0237	1313	1127,9
239,9	0,0178	143	1280,6	240,1	0,0178	138	1236,6	239,9	0,0178	1101	1161,9
240,0	0,0133	109	1312,8	239,9	0,0133	106	1267,8	240,0	0,0133	923	1195,5
240,0	0,0100	83	1332,3	240,1	0,0100	85	1349,8	240,0	0,0100	776	1234,5

Tabela I-1.4 Viscosidade dinâmica do polipropileno a 280 ºC.

Amostra 1				Amostra 2				Amostra 3			
Temp.	**Freq.**	$\lvert G^* \rvert$	$\lvert \eta^* \rvert$	**Temp.**	**Freq.**	$\lvert G^* \rvert$	$\lvert \eta^* \rvert$	**Temp.**	**Freq.**	$\lvert G^* \rvert$	$\lvert \eta^* \rvert$
ºC	**Hz**	**Pa**	**Pa.s**	**ºC**	**Hz**	**Pa**	**Pa.s**	**ºC**	**Hz**	**Pa**	**Pa.s**
280,1	31,6	14852	74,5	280,0	31,6	17444	87,9	279,9	31,6	5980	30,1
280,1	23,7	12788	85,4	280,0	23,7	26974	181,3	280,0	23,7	3109	19,2
280,1	17,8	10868	97,0	280,1	17,8	23773	212,8	280,1	17,8	1907	14,4
280,0	13,3	9116	108,2	280,1	13,3	20532	245,1	280,0	13,3	15936	148,8
280,0	10,0	7625	121,7	280,0	10,0	17546	279,3	280,0	10,0	15370	176,1
280,0	7,50	6533	138,4	280,0	7,50	14903	316,3	280,1	7,50	15094	212,5
280,1	5,63	5164	146,1	280,0	5,63	12204	345,6	280,1	5,63	13916	240,9
280,1	4,22	4159	156,6	280,0	4,22	10033	379,0	280,0	4,22	12942	274,6
280,0	3,16	3350	168,6	279,9	3,16	8180	412,0	280,0	3,16	11613	303,1
280,0	2,37	2692	180,5	280,1	2,37	6588	442,2	280,1	2,37	10307	330,1
280,0	1,78	2141	191,3	280,0	1,78	5298	474,4	279,9	1,78	9185	361,2
280,1	1,33	1698	202,3	280,0	1,33	4234	505,5	280,0	1,33	8049	388,9
279,9	1,00	1337	212,0	280,0	1,00	3351	533,5	280,0	1,00	6995	415,2
279,9	0,750	1045	221,0	280,0	0,750	2637	560,0	280,0	0,750	6099	444,5
280,0	0,562	813	230,3	280,0	0,562	2066	584,8	280,0	0,562	5333	477,4
280,1	0,422	626	236,2	280,0	0,422	1614	609,2	280,0	0,422	4630	509,0
280,1	0,316	484	244,5	280,0	0,316	1250	629,4	280,0	0,316	3961	535,0
280,0	0,237	371	249,5	280,0	0,237	963	646,6	280,0	0,237	3425	568,1
280,0	0,178	283	253,4	280,0	0,178	742	664,4	280,1	0,178	2920	594,9
280,0	0,133	217	260,9	280,0	0,133	571	682,0	280,0	0,133	2460	615,7
280,0	0,100	164	262,0	280,0	0,100	436	694,0	280,0	0,100	2092	642,9
280,0	0,0750	124	265,6	280,0	0,0750	334	709,4	280,1	0,0750	1764	665,7
279,9	0,0562	93	265,0	280,1	0,0562	256	723,2	280,0	0,0562	1486	688,8
280,0	0,0422	70	266,5	280,0	0,0422	195	737,3	280,0	0,0422	1253	713,5
280,0	0,0316	52	266,4	280,1	0,0316	149	748,8	280,0	0,0316	1049	733,4
280,0	0,0237	39	265,3	280,0	0,0237	114	763,8	280,0	0,0237	879	755,3
280,0	0,0178	29	263,7	280,0	0,0178	87	782,5	280,0	0,0178	737	778,1
280,0	0,0133	22	262,2	280,0	0,0133	67	802,2	280,0	0,0133	616	798,2
280,0	0,0100	16	260,0	280,0	0,0100	54	856,8	280,1	0,0100	515	820,2

Tabela I-1.5 Viscosidade dinâmica do polipropileno a 320 ºC.

Amostra 1				Amostra 2				Amostra 3			
Temp.	**Freq.**	$\lvert G^* \rvert$	$\lvert \eta^* \rvert$	**Temp.**	**Freq.**	$\lvert G^* \rvert$	$\lvert \eta^* \rvert$	**Temp.**	**Freq.**	$\lvert G^* \rvert$	$\lvert \eta^* \rvert$
ºC	**Hz**	**Pa**	**Pa.s**	**ºC**	**Hz**	**Pa**	**Pa.s**	**ºC**	**Hz**	**Pa**	**Pa.s**
320,1	31,6	25655,6	129,3	320,0	31,6	14163,9	71,4	320,0	31,6	7122,8	35,9
320,0	23,7	21674,8	145,7	320,0	23,7	12782,8	85,9	320,0	23,7	4260,7	26,3
320,0	17,8	17679,4	158,3	320,0	17,8	11251,9	100,7	320,0	17,8	1948,7	14,7
320,1	13,3	14441,9	172,4	320,0	13,3	9680,4	115,6	320,0	13,3	1014,9	9,5
320,1	10,0	11695,2	186,1	320,0	10,0	8255,2	131,4	320,0	10,0	592,4	6,8
320,0	7,50	9303,1	197,4	320,0	7,50	6840,9	145,2	320,0	7,50	371,0	5,2
320,0	5,63	7404,0	209,5	320,0	5,63	5585,9	158,2	320,0	5,63	10136,7	175,4
320,1	4,22	5848,7	220,7	320,0	4,22	4534,5	171,3	320,0	4,22	8877,7	188,4
319,9	3,16	4624,8	232,8	320,0	3,16	3655,2	184,1	319,9	3,16	7675,4	200,3
319,9	2,37	3605,4	242,0	320,0	2,37	2904,3	195,0	320,0	2,37	6635,9	212,5
320,0	1,78	2799,7	250,6	320,0	1,78	2294,5	205,5	320,0	1,78	5745,6	226,0
320,0	1,33	2163,8	258,3	320,0	1,33	1794,1	214,2	320,1	1,33	948,3	45,8
320,0	1,00	1666,1	265,2	320,0	1,00	1391,9	221,6	320,1	1,00	2204,5	130,8
320,0	0,750	1284,1	272,6	320,0	0,750	1079,7	229,3	320,1	0,750	2089,6	152,3
320,0	0,562	977,8	276,7	320,0	0,562	835,0	236,4	320,0	0,562	1951,7	174,7
319,9	0,422	740,4	279,5	320,0	0,422	643,8	243,1	320,0	0,422	1820,6	200,2
320,1	0,316	562,1	282,9	320,0	0,316	491,9	247,6	320,0	0,316	1673,4	226,0
320,1	0,237	426,6	286,4	320,0	0,237	379,0	254,4	320,0	0,237	1518,6	251,9
320,0	0,178	320,3	286,7	319,9	0,178	290,6	260,2	320,0	0,178	1359,5	276,9
319,9	0,133	241,3	288,0	320,0	0,133	222,3	265,4	320,1	0,133	1208,2	302,4
320,0	0,100	182,0	289,7	320,0	0,100	170,3	271,0	320,0	0,100	1060,7	326,0
320,0	0,0750	135,6	287,7	320,0	0,0750	130,3	276,7	320,0	0,0750	925,8	349,5
320,0	0,0562	100,4	284,0	320,0	0,0562	100,6	284,7	320,1	0,0562	826,6	383,2
320,0	0,0422	75,1	283,6	320,0	0,0422	78,3	295,7	320,0	0,0422	707,7	403,0
320,0	0,0316	54,8	275,9	320,0	0,0316	61,3	308,5	320,0	0,0316	604,2	422,6
320,0	0,0237	39,6	266,0	320,0	0,0237	49,1	329,2	320,0	0,0237	520,2	446,9
320,0	0,0178	28,1	251,2	320,0	0,0178	39,4	352,6	320,0	0,0178	451,8	476,7
320,1	0,0133	19,3	230,8	320,0	0,0133	32,1	383,5	320,0	0,0133	402,4	521,4
320,0	0,0100	12,7	202,6	320,0	0,0100	27,9	444,8	320,2	0,0100	376,4	599,0

Tabela I-1.6 Viscosidades médias do PP a diferentes temperaturas e taxas de corte.

Taxa de corte (s^{-1})	**Temperatura**							
	200 ºC		**240 ºC**		**280 ºC**		**320 ºC**	
	Viscosidade (Pa.s)	D. P. (Pa.s)	Viscosidade (Pa.s)	D. P. (Pa.s)	Viscosidade (Pa.s)	D. P. (Pa.s)	Viscosidade (Pa.s)	D. P. (Pa.s)
198,3	338,8	24,6	189,2	19,0	64,2	24,7	78,9	38,5
148,7	393,9	31,7	229,9	11,0	95,3	66,5	86,0	48,7
111,6	457,2	42,5	269,1	14,8	108,1	81,4	91,2	59,0
83,7	524,6	55,0	307,4	19,8	167,4	57,4	99,2	67,5
62,8	595,5	73,8	354,2	24,6	192,4	65,4	108,1	75,0
47,1	682,1	86,6	397,9	30,2	222,4	73,0	115,9	81,1
35,3	766,7	104,0	446,3	35,7	244,2	81,5	181,0	21,3
26,5	859,2	130,1	493,9	44,9	270,1	90,9	193,5	20,5
19,9	951,9	145,2	547,5	52,3	294,6	99,6	205,7	20,2
14,9	1058,1	166,7	601,7	58,5	317,6	107,2	216,5	19,4
11,2	1159,6	194,9	650,7	66,7	342,3	116,3	227,4	18,4
8,37	1261,5	213,8	700,1	71,1	365,6	124,9	172,8	91,6
6,28	1369,1	228,6	750,6	76,5	386,9	132,8	205,9	56,0
4,71	1472,4	249,9	799,4	82,7	408,5	140,7	218,1	49,8
3,53	1575,1	262,5	845,1	85,2	430,8	148,4	229,3	41,9
2,65	1681,3	274,7	887,7	86,6	451,5	157,6	240,9	32,4
1,99	1769,5	273,5	932,4	90,1	469,6	163,8	252,2	23,5
1,49	1857,6	281,5	969,8	87,3	488,1	171,7	264,2	15,7
1,12	1942,3	279,3	1005,1	86,7	504,2	179,6	274,6	10,9
0,84	2023,6	277,9	1039,9	89,1	519,5	184,9	285,3	15,2
0,63	2097,9	265,2	1067,2	83,2	533,0	192,7	295,6	22,8
0,47	2169,8	252,5	1095,1	80,8	546,9	199,7	304,6	32,0
0,35	2229,1	233,5	1124,3	75,1	559,0	208,4	317,3	46,6
0,26	2281,0	213,8	1149,1	68,4	572,4	216,5	327,4	53,7
0,20	2328,8	188,9	1175,6	63,8	582,9	223,9	335,7	62,9
0,15	2383,8	180,7	1202,6	56,8	594,8	233,0	347,4	75,0
0,11	2420,9	165,5	1226,4	49,0	608,1	243,5	360,2	92,2
0,08	2468,9	170,2	1258,7	48,3	620,9	253,6	378,6	118,7
0,06	2602,0	301,2	1305,5	50,7	645,7	273,1	415,5	163,2

ENSAIOS DE TRACÇÃO DO POLIPROPILENO
COM EXTENSÓMETRO BIAXIAL

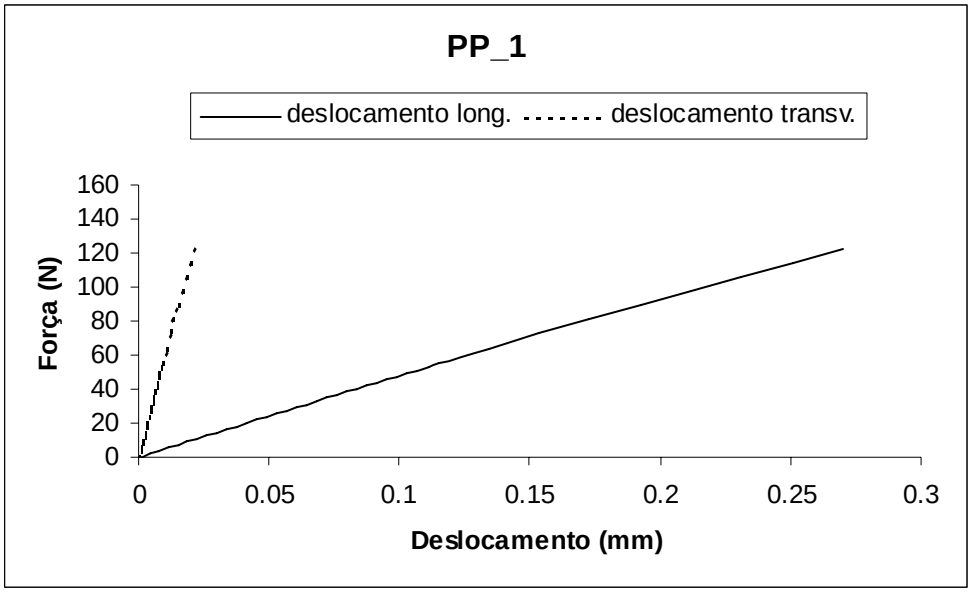


Figura I-1.1 Ensaio de tracção com extensómetro do provete PP_1.

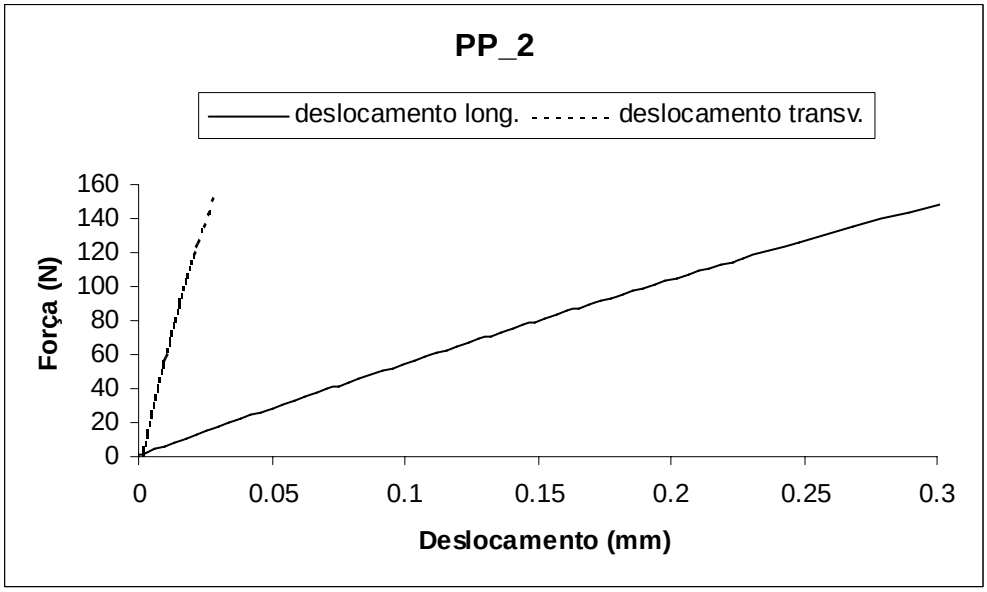


Figura I-1.2 Ensaio de tracção com extensómetro do provete PP_2.

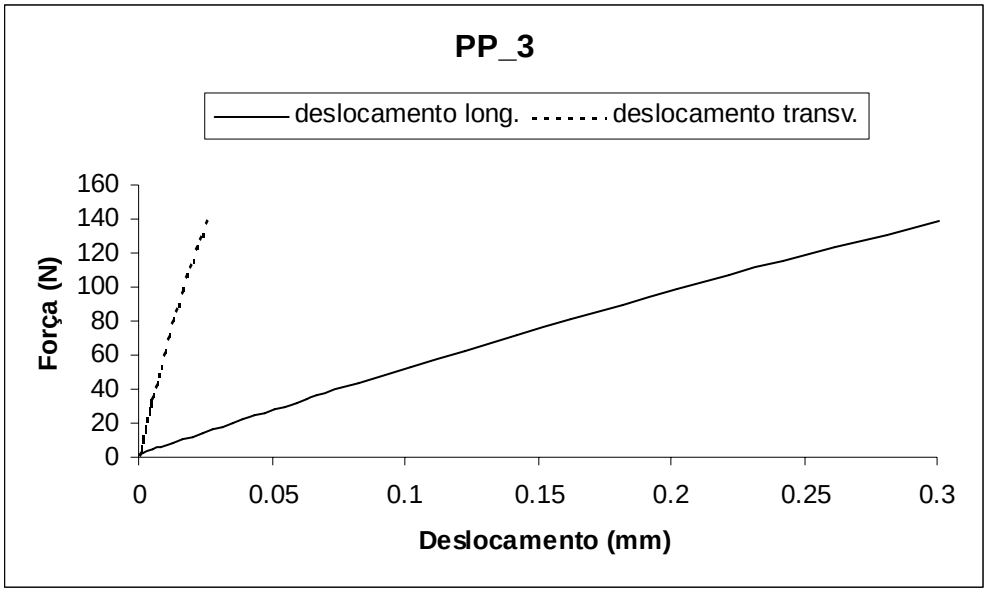


Figura I-1.3 Ensaio de tracção com extensómetro do provete PP_3.

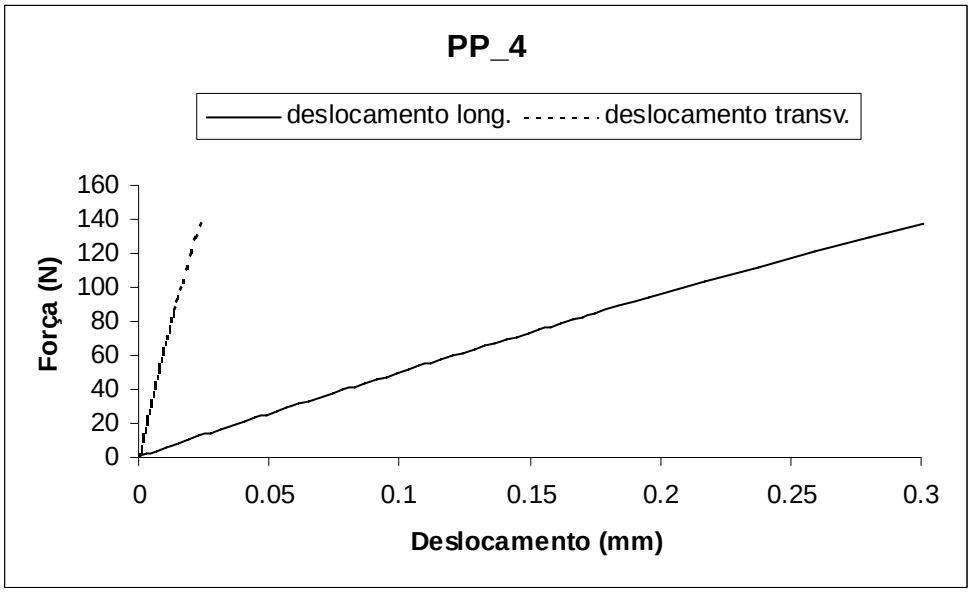


Figura I-1.4 Ensaio de tracção com extensómetro do provete PP_4.

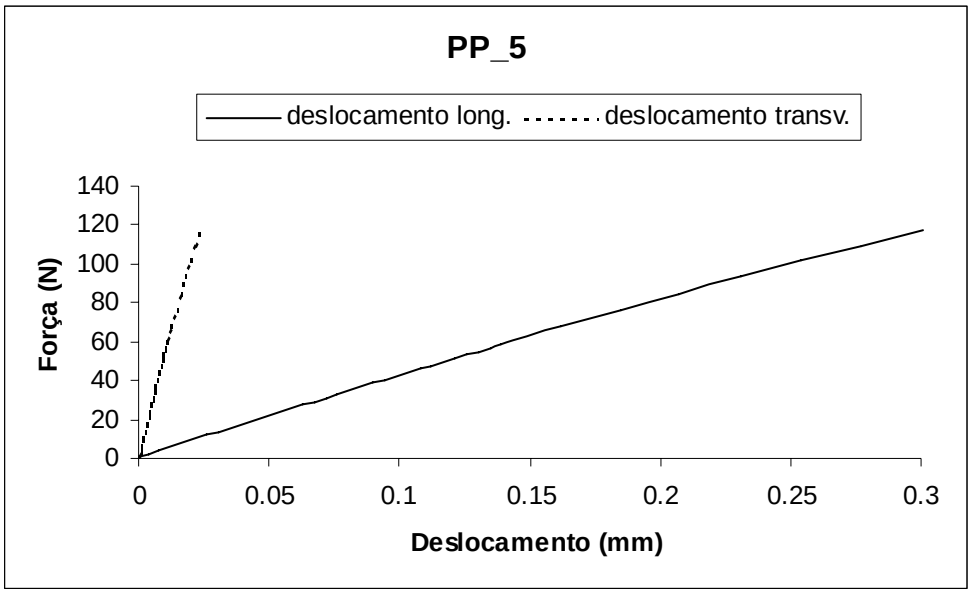


Figura I-1.5 Ensaio de tracção com extensómetro do provete PP_5.

Tabela I-1.7 Dimensões dos provetes de tracção.

Referência	**Espessura (média)** (mm)	**Largura (média)** (mm)	**C/S extensómetro** -
PP_1	1,3	8,4	C
PP_2	1,6	8,6	C
PP_3	1,5	8,5	C
PP_4	1,6	8,4	C
PP_5	1,5	8,5	C
PP_6	1,9	8,9	S
PP_7	1,9	9,1	S
PP_8	1,9	9,0	S
PP_9	1,9	9,1	S
PP_10	1,9	9,1	S

ENSAIOS DE TRACÇÃO DO POLIPROPILENO
SEM EXTENSÓMETRO

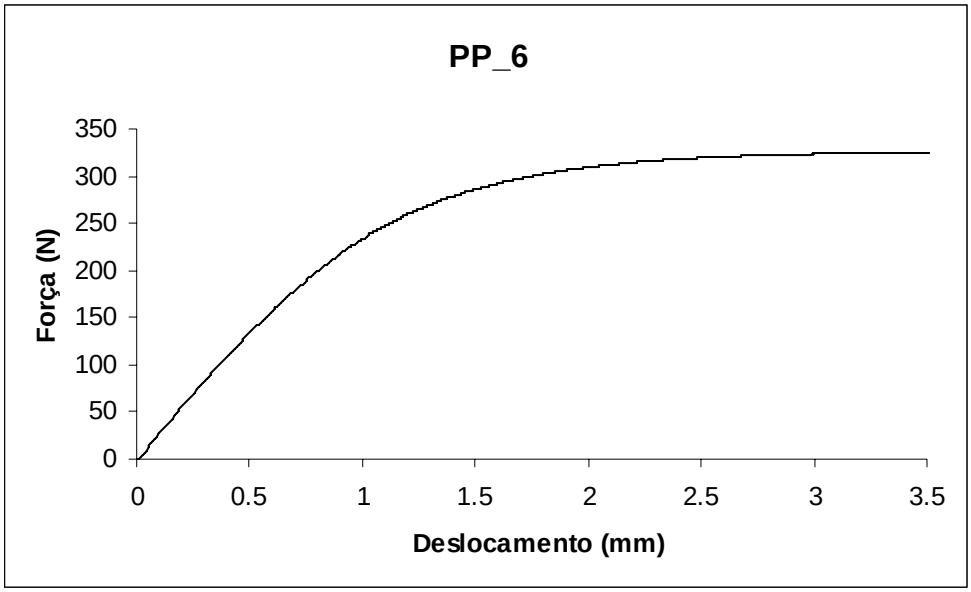


Figura I-1.6 Ensaio de tracção, sem extensómetro, do provete PP_6.

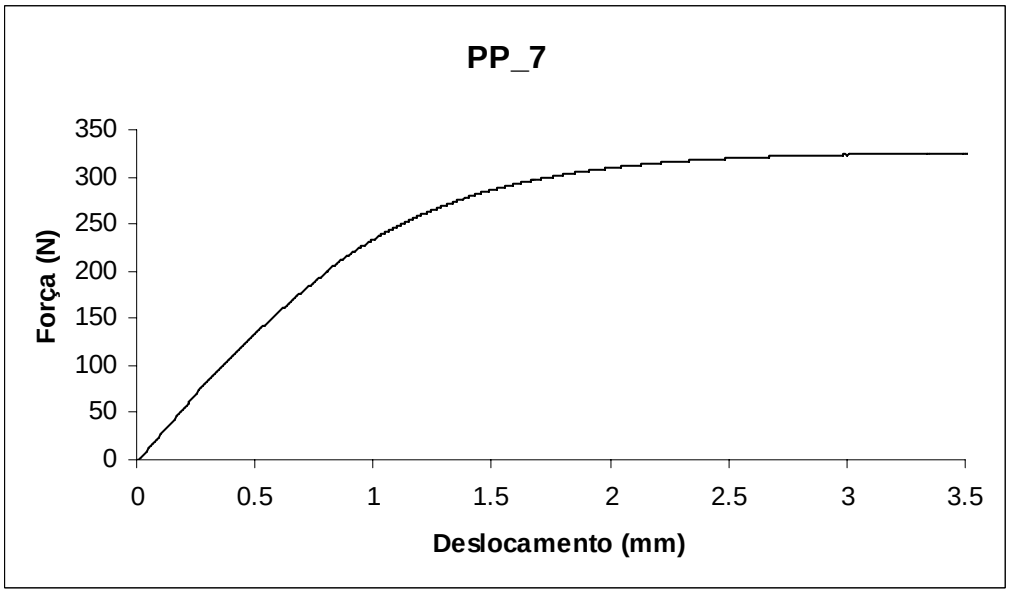


Figura I-1.7 Ensaio de tracção, sem extensómetro, do provete PP_7.

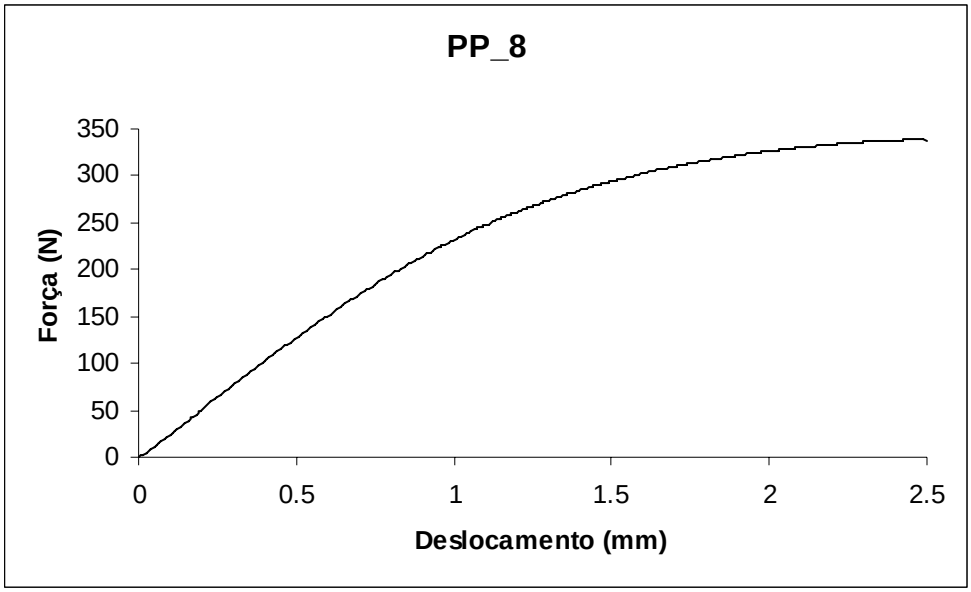


Figura I-1.8 Ensaio de tracção, sem extensómetro, do provete PP_8.

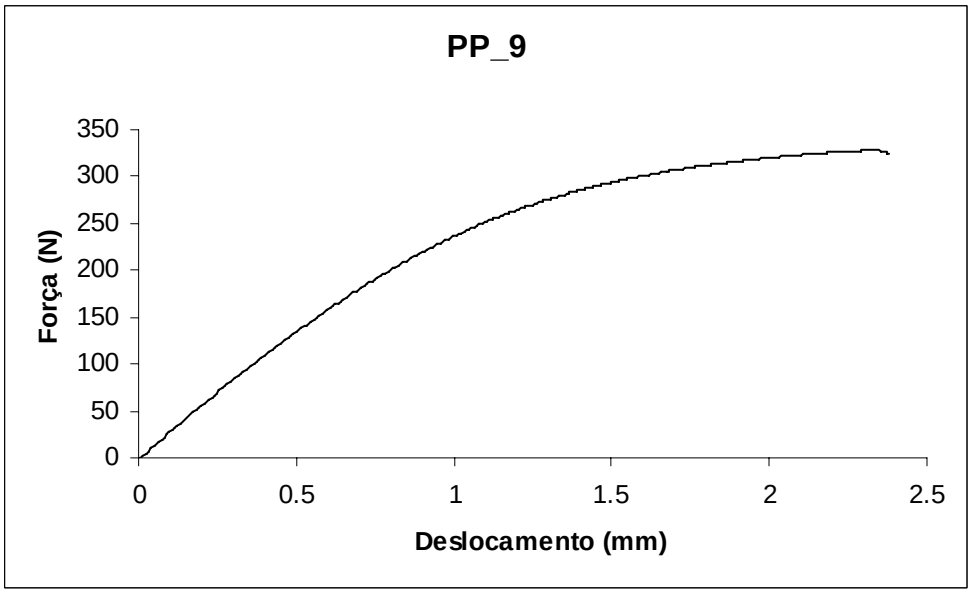


Figura I-1.9 Ensaio de tracção, sem extensómetro, do provete PP_9.

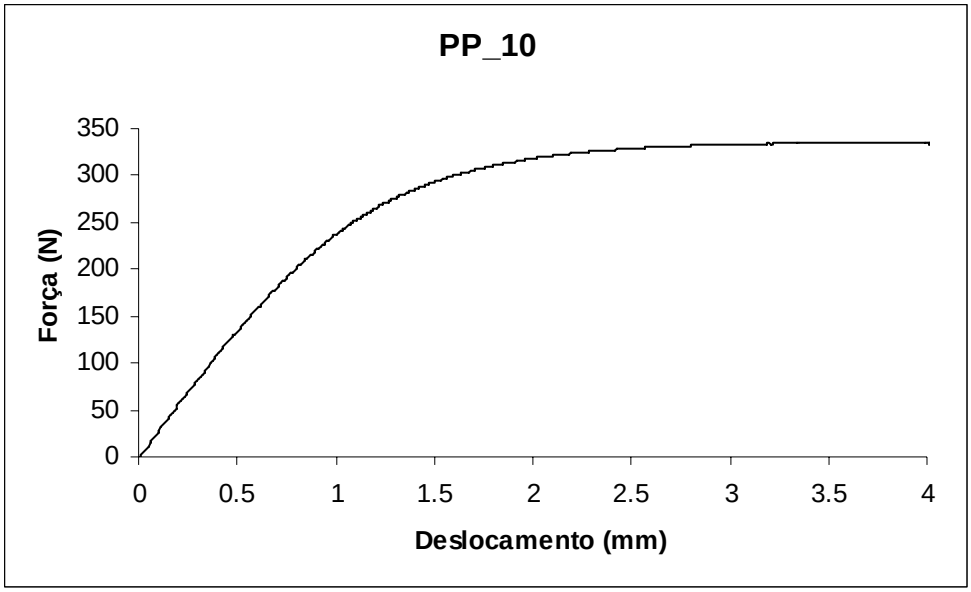


Figura I-1.10 Ensaio de tracção, sem extensómetro, do provete PP_10.

RESULTADOS DOS ENSAIOS NO DSC – CALORIMETRO DIFERENCIAL DE VARRIMENTO

DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE FUSÃO DO POLIPROPILENO

DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE DEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO EM ATMOSFERA OXIDANTE A UMA DADA TEMPERATURA

RESULTADOS DO ENSAIO NO TGA – BALANÇA TERMOGRAVIMÉTRICA

ANEXO I-2

PROPRIEDADES DAS FIBRAS DE VIDRO

(Folha de propriedade do fabricante)

Tabela I-2.1 Resultados dos ensaios de tracção de monofilamentos de fibras de vidro.

(retirado de: Susana-Cabral da Fonseca – Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2001)

Nº de fibras testado	**Comprimento de referência (mm)**	**Tensão de rotura à tracção (GPa)**	**Módulo à tracção (GPa)**
43	20	1,7±0,5	62,5±13
48	40	1,4±0,5	62,5±13
42	60	1,3±0,5	62,5±13

ANEXO II

PROPRIEDADES DOS PRÉ-IMPREGNADOS DE FV/PP

Tabela II.1 Determinação do teor ponderal de polímero no *towpreg* de FV/PP.

(cada amostra com comprimento de 3.75 m)

Humidade relativa de aprox. 85 %

Nº da amostra	Massa	Massa linear de FV/PP	Fracção mássica de fibra	Fracção volúmica de fibra
-	g	d_{tow}	w_f	v_f
		g/m	%	%
1	12,0	3,20	75	51
2	12,0	3,20	75	51
3	12,0	3,20	75	51
4	11,9	3,17	76	52
5	11,6	3,09	78	55
6	11,9	3,17	76	52
7	11,6	3,09	78	55
8	11,6	3,09	78	55
9	11,4	3,04	79	57
10	11,4	3,04	79	57
11	11,2	2,99	80	59
12	10,9	2,91	82	62
13	10,9	2,91	82	62
14	10,8	2,88	83	64
15	11,5	3,07	78	55
16	11,5	3,07	78	55
17	11,3	3,01	80	58
18	11,8	3,15	76	53
19	11,6	3,09	78	55
20	12,0	3,20	75	51
21	11,6	3,09	78	55
22	11,7	3,12	77	54
23	11,9	3,17	76	52
24	11,7	3,12	77	54
25	11,9	3,17	76	52
26	11,8	3,15	76	53
27	11,6	3,09	78	55
28	11,8	3,15	76	53
Média w_f (%)		**Desvio padrão w_f (%)**		
77,7		2,2		

Humidade relativa de aprox. 70%

Nº da amostra	Massa	Massa linear de FV/PP	Fracção mássica de fibra	Fracção volúmica de fibra
-	g	d_{tow}	w_f	v_f
		g/m	%	%
1	11,4	3,04	79	57
2	11,3	3,01	80	58
3	11,1	2,96	81	60
4	11,5	3,07	78	56
5	11,7	3,12	77	54
6	11,3	3,01	80	58
7	11,2	2,99	80	59
8	11,1	2,96	81	60
9	11,3	3,01	80	58
10	11,0	2,93	82	62
11	10,9	2,91	82	62
12	11,0	2,93	82	62
13	10,8	2,88	83	64
14	10,6	2,83	85	66
15	10,5	2,80	86	68
16	10,5	2,80	86	68
17	10,4	2,77	87	70
18	10,5	2,80	86	68
19	10,5	2,80	86	68
20	10,4	2,77	87	70
21	10,5	2,80	86	68
22	10,6	2,83	85	66
23	10,6	2,83	85	66
24	10,6	2,83	85	66
25	10,3	2,75	87	71
26	10,5	2,80	86	68
27	10,5	2,80	86	68
28	10,3	2,75	87	70
Média w_f (%)		**Desvio padrão w_f (%)**		
83,4		3,1		

Tabela II.2 Determinação do teor ponderal de polímero no PCT de FV/PP.

(cada amostra com comprimento de 2 m)

Nº da amostra	**Massa**	**Massa linear de FV/PP**	**Fracção mássica da fibra**	**Fracção volúmica da fibra**
-	g	d_{tow}	w_f	v_f
		g/m	%	%
1	7,41	3,71	64,7	38
2	7,98	3,99	60,2	34
3	7,01	3,51	68,4	42
4	7,78	3,89	61,7	35
5	7,06	3,53	68,0	42
6	9,19	4,60	52,2	27
7	8,74	4,37	54,9	29
8	8,45	4,23	56,7	31
9	8,64	4,32	55,6	30
10	8,53	4,27	56,2	30
11	7,70	3,86	62,2	36
12	7,86	3,93	61,1	34
13	7,16	3,58	67,0	41
14	5,95	2,98	80,5	58
15	9,38	4,69	51,2	26
16	9,94	4,97	48,3	24
17	7,90	3,95	60,8	34
18	7,49	3,75	64,0	37
19	7,77	3,89	61,7	35
20	8,06	4,03	59,6	33
21	7,99	4,00	60,0	33
22	7,61	3,81	63,0	36
23	8,05	4,03	59,6	33
24	9,28	4,64	51,7	26
25	8,37	4,19	57,3	31
26	7,51	3,76	63,8	37
27	7,48	3,74	64,2	38
28	6,85	3,43	70,0	44
Média w_f (%)			**Desvio padrão w_f (%)**	
60,9			6,7	

Tabela II.3 Teores mássicos de polímero no *towpreg* para diferentes velocidades lineares das fibras com a câmara à temperatura ambiente e humidade relativa do ar a 85%.

Velocidade linear (m/min)	Fracção mássica de polímero (%)	Fracção volúmica de polímero (%)
0,7	22,1	44,4
0,8	21,7	43,8
0,9	21,5	43,8
1,1	21,0	43,5

Tabela II.4 Teores mássicos de polímero no *towpreg* para diferentes valores da humidade relativa com a câmara à temperatura ambiente e velocidade linear a 1 m/min.

Humidade relativa (%)	Fracção mássica de polímero (%)	Fracção volúmica de polímero (%)
64	9,1	22,0
70	18,9	39,6
72	15,4	33,9
85	22,0	44,2

Tabela II.5 Teores mássicos de polímero no *towpreg* para diferentes temperaturas da câmara de deposição, num dia seco e com velocidade linear das fibras a 1 m/min.

Temperatura câmara (ºC)	Fracção mássica de polímero (%)	Fracção volúmica de polímero (%)
Ambiente (22 ºC)	7,2	17,9
30	9,1	22,0
39	14,3	31,9
50	13,5	30,5
60	15,9	34,7

Tabela II.6 Teores mássicos de polímero no *towpreg* para diferentes tamanhos médios de partículas, utilizando-se condições típicas de fabrico.

Granulometria polímero -	Fracção mássica de polímero (%)	Fracção volúmica de polímero (%)
Baixa (215 μm)	15,3	33,7
Típico (381 μm)	16,6	35,9
Alta (638 μm)	27,0	51,0

Resultados dos ensaio de flexão em três pontos realizados em laminados fabricados por compressão a quente a partir de *towpreg* e PCT

Tabela II.7 Propriedades na direcção das fibras.

Ref.*	Processamento**	Largura	Espessura	w_p	v_f	Módulo de elasticidade longitudinal (à flexão)		Tensão de rotura longitudinal (à flexão)	
		média (mm)	média (mm)	média (%)	média (%)	média (GPa)	des. pad. (GPa)	média (MPa)	des. pad. (MPa)
Towa	240º; 0,9 m/min	20,5	4,1	13,7	69,1	22,6	3,4	102,9	14,1
Towb	240º; 1,0 m/min	19,4	4,5	14,5	67,7	24,0	3,3	105,0	10,5
Towc	240º; 1,3 m/min	20,7	4,3	12,8	70,8	18,5	2,3	84,7	6,2
Towd	200º; 0,9 m/min	20,0	4,4	10,0	76,2	8,2	3,5	37,2	13,2
Towe	220º; 0,9 m/min	19,0	4,6	9,4	78,2	11,0	4,3	53,8	18,4
Towf	260º; 0,9 m/min	19,7	4,4	14,5	67,7	20,7	4,4	105,4	15,3
Towg	280º; 0,9 m/min	20,2	4,0	22,2	55,5	24,7	3,9	141,0	37,1
Towh	240º; 0,9 m/min; **b**	19,8	4,9	16,8	63,8	23,1	2,5	117,7	11,0
Towi	240; 0,9 m/min; **a**	20,2	4,7	13,3	69,9	15,0	1,7	69,0	10,5
Pcta	240º; 0,9 m/min	19,0	4,5	14,4	67,9	28,3	1,4	127,0	5,5
Pctb	240º; 1,0 m/min	19,4	4,3	13,4	69,7	25,5	4,0	140,2	9,1
Pctc	240º; 1,3 m/min	20,7	4,6	10,1	76,0	10,0	1,7	46,0	6,7
Pctd	200º; 0,9 m/min	20,1	4,3	14,4	67,9	24,4	2,6	66,3	9,4
Pcte	220º; 0,9 m/min	20,2	4,3	12,6	71,1	29,1	4,9	131,6	11,6
Pctf	260º; 0,9 m/min	20,8	4,2	10,2	75,8	29,9	2,7	160,2	7,5
Pctg	280º; 0,9 m/min	18,7	3,3	12,6	71,1	30,2	4,3	151,1	8,4
Pcth	240º; 0,9 m/min; **b**	18,8	3,9	19,1	60,1	32,3	4,9	187,8	7,4
Pcti	240; 0,9 m/min; **a**	19,3	4,6	12,2	71,9	14,1	2,2	75,9	5,8

Tabela II.8 Propriedades na direcção transversal às fibras.

Ref.*	Processamento**	Largura	Espessura	w_p	v_f	Módulo de elasticidade transversal (à flexão)		Tensão de rotura transversal (à flexão)	
		média (mm)	média (mm)	média (%)	média (%)	média (GPa)	des. pad. (GPa)	média (MPa)	des. pad. (MPa)
Towa	240º; 0,9 m/min	19,3	4,2	14,1	69,1	1,3	0,2	5,0	1,0

* - **Tow** – laminado produzido a partir de *towpreg*, **Pct** – laminado produzido a partir de PCT.

** - **Towpreg**: temperatura do forno (ºC); velocidade linear das fibras (m/min); **a**- partículas com elevado diâmetro médio (513 μm)

b- partículas com baixo diâmetro médio (215 μm). A temperatura do forno foi mantida sempre a 240 ºC.

PCT – temperatura da fieira (ºC); velocidade linear das fibras (m/min); **a**- partículas com elevado diâmetro médio (513 μm)

ANEXO III

COMPRESSÃO A QUENTE

ENSAIOS DE CONSOLIDAÇÃO DE *TOWPREG*

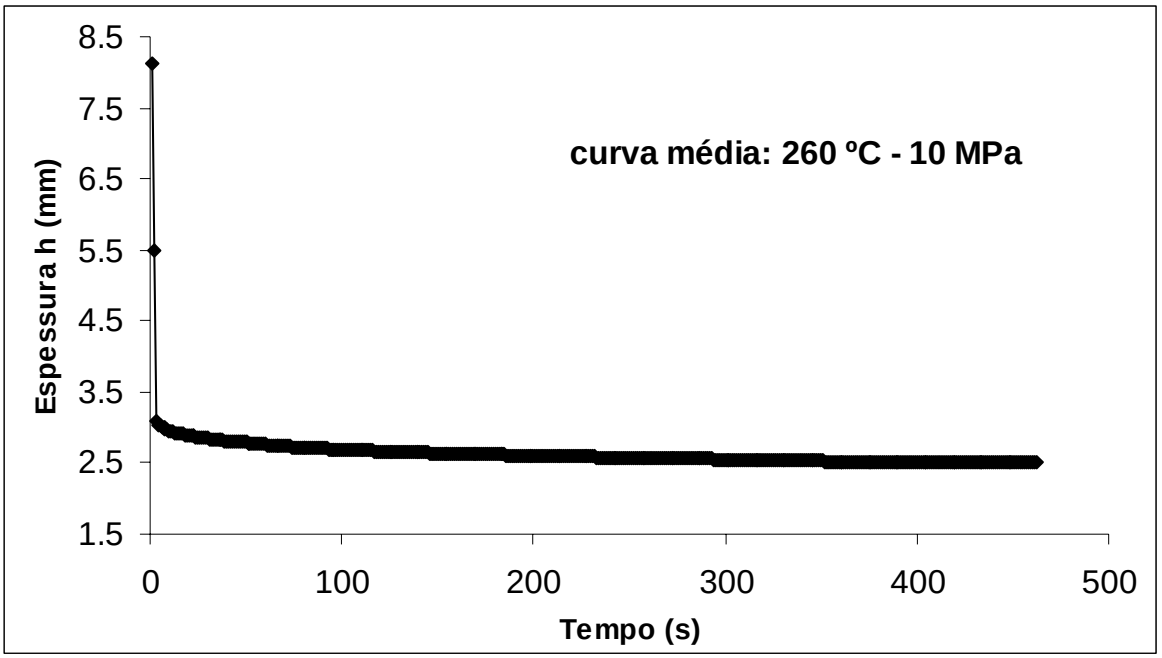


Figura III.3 Curva média da evolução da espessura do laminado com o tempo para os provetes ensaiados nas condições: **260 ºC – 10 MPa**.

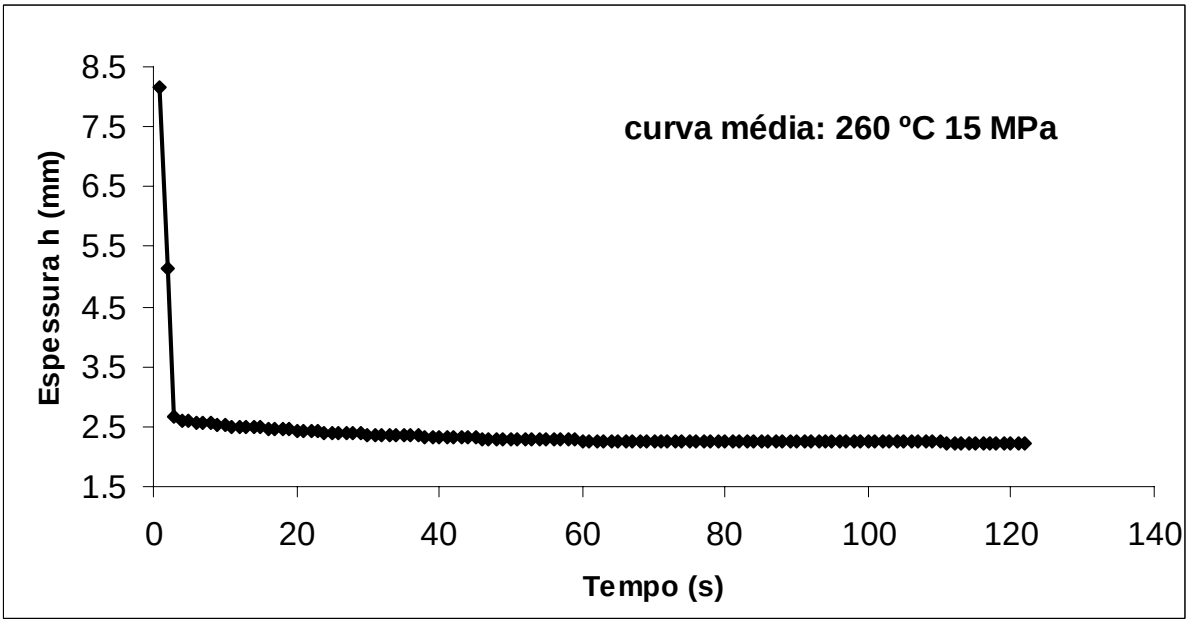


Figura III.4 Curva média da evolução da espessura do laminado com o tempo para os provetes ensaiados nas condições: **260 ºC – 15 MPa**.

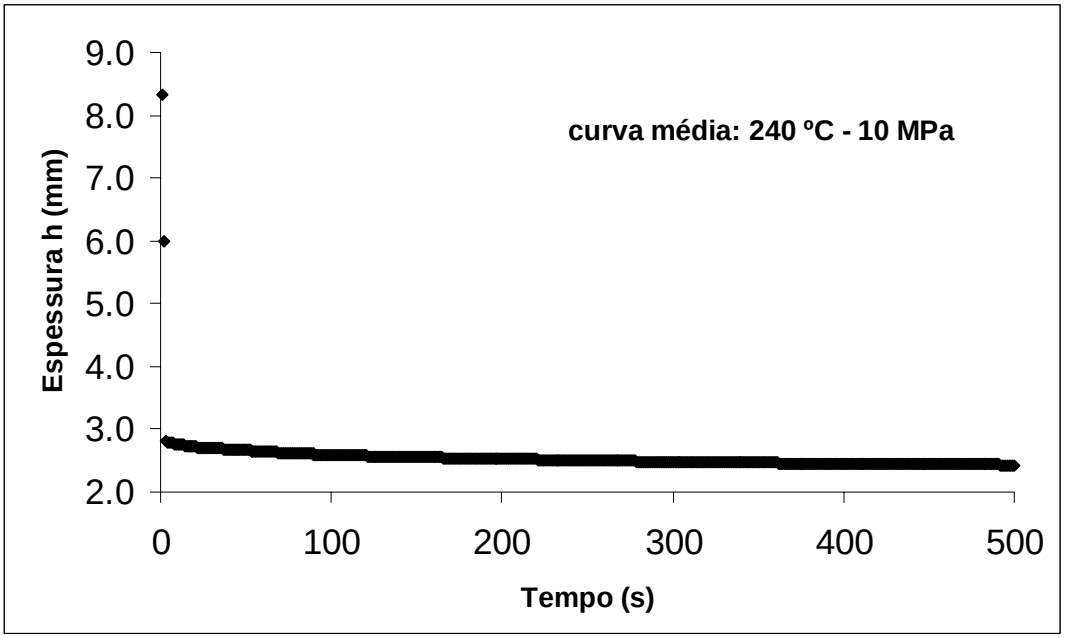


Figura III.1 Curva média da evolução da espessura do laminado com o tempo para os provetes ensaiados nas condições: **240 ºC – 10 MPa**.

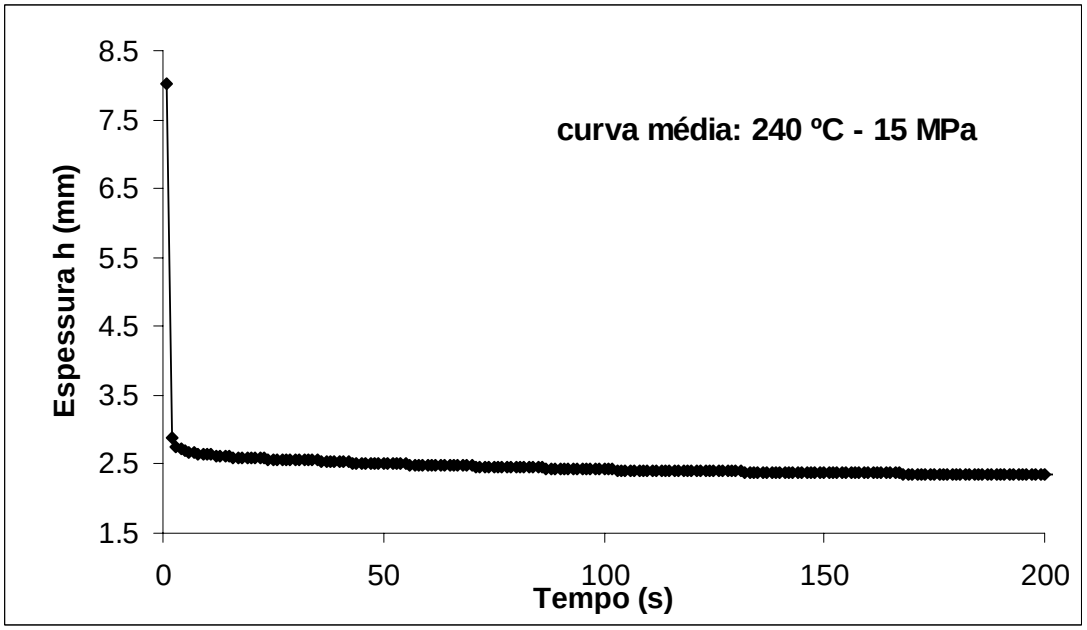


Figura III.2 Curva média da evolução da espessura do laminado com o tempo para os provetes ensaiados nas condições: **240 ºC – 15 MPa**.

PREVISÃO DAS PROPRIEDADES DOS LAMINADOS DE FV/PP SEGUNDO A TCL

Estado de tensão e deformação para o laminado [4º , -4º] na iminência da ocorrência de rotura segundo a TCL

Flexão

Carga (σ_x^f) aplicada na direcção x

Tabela III.1 Estado de tensão na iminência da rotura, para uma carga de flexão aplicada segundo x (segundo a TCL).

Camada		σ_x (MPa)	σ_y (MPa)	τ_{xy} (MPa)	σ_1 (MPa)	σ_2 (MPa)	τ_{12} (MPa)	ε_1 (%)	ε_2 (%)	γ_{12} (%)
+4º	cima	-220	-0,04	-7,72	-220	-0,04	7,66	-0,5485	0,1028	0,7093
	baixo	15,90	0,08	7,72	16,90	-0,92	6,54	0,0426	-0,0426	0,6058
-4º	cima	-15,90	-0,08	7,72	-16,90	0,92	6,54	-0,0426	0,0426	0,6058
	baixo	220	0,04	-7,72	220	0,04	7,66	0,5485	-0,1028	0,7093

Carga (σ_y^f) aplicada na direcção y

Tabela III.2 Estado de tensão na iminência da rotura, para uma carga de flexão aplicada segundo y (segundo a TCL).

Camada		σ_x (MPa)	σ_y (MPa)	τ_{xy} (MPa)	σ_1 (MPa)	σ_2 (MPa)	τ_{12} (MPa)	ε_1 (%)	ε_2 (%)	γ_{12} (%)
+4º	cima	0,03	-5,10	0,03	0,01	-5,08	-0,32	0,0024	-0,1917	-0,030
	baixo	-0,07	0,00	-0,03	-0,07	0,00	-0,03	-0,0002	0,0002	-0,0027
-4º	cima	0,07	0,00	-0,03	0,07	0,00	-0,03	0,0002	-0,0002	-0,0027
	baixo	-0,03	5,10	0,03	-0,01	5,08	-0,32	-0,0024	0,1917	-0,030

Estado de tensão e deformação para o laminado [4º , -4º] na iminência da ocorrência de rotura segundo a TCL

Tracção

Carga (σ_x) aplicada na direcção x

Tabela III.3 Estado de tensão na iminência da rotura, para uma carga de tracção aplicada segundo x (segundo a TCL).

Camada		σ_x (MPa)	σ_y (MPa)	τ_{xy} (MPa)	σ_1 (MPa)	σ_2 (MPa)	τ_{12} (MPa)	ε_1 (%)	ε_2 (%)	γ_{12} (%)
+4º	cima	71,89	-0,05	-2,95	71,13	0,71	-7,93	0,1770	-0,0068	-0,7339
	baixo	90,11	0,05	5,90	90,49	-0,34	-0,43	0,2258	-0,0556	-0,0395
-4º	cima	90,11	0,05	-5,90	90,49	-0,34	0,43	0,2258	-0,0556	0,0395
	baixo	71,89	-0,05	2,95	71,13	0,71	7,93	0,1770	-0,0068	0,7339

Carga (σ_y) aplicada na direcção y

Tabela III.4 Estado de tensão na iminência da rotura, para uma carga de tracção aplicada segundo y (segundo a TCL).

Camada		σ_x (MPa)	σ_y (MPa)	τ_{xy} (MPa)	σ_1 (MPa)	σ_2 (MPa)	τ_{12} (MPa)	ε_1 (%)	ε_2 (%)	γ_{12} (%)
+4º	cima	0,10	5,10	0,03	0,13	5,07	0,38	-0,0021	0,1913	0,0353
	baixo	-0,10	5,10	-0,07	-0,09	5,08	0,30	-0,0026	0,1913	0,0273
-4º	cima	-0,10	5,10	0,07	-0,09	5,08	-0,30	-0,0026	0,1913	-0,0273
	baixo	0,10	5,10	-0,03	0,13	5,07	-0,38	-0,0021	0,1913	-0,0353

ANEXO IV

ENROLAMENTO FILAMENTAR

CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O SISTEMA DE TENSIONAMENTO DAS FIBRAS DO ENROLAMENTO FILAMENTAR

(RELAÇÃO PRESSÃO PNEUMÁTICA-FORÇA NAS MECHAS DE FIBRAS)

Resultados dos ensaio de 'split-disk' realizados em anéis fabricados por enrolamento filamentar a partir de *towpreg*

Tabela IV.1 Ensaios de 'split-disk' – pressão de consolidação de **0,2 MPa**.

Ref.	Processamento	Largura	Espessura	w_p	v_f	Tensão de rotura em tracção	Pressão hidráulica de rotura
		média (mm)	média (mm)	média (%)	média (%)	média (MPa)	(MPa)
Split2a	240º; 3,3 rot/min	6,0	3,2			322,9	25,8
Split2b	240º; 4,4 rot/min	5,2	3,0			396,5	29,7
Split2c	240º; 5,5 rot/min	5,0	4,0	22,3	55,5	324,8	32,5
Split2d	240º; 6,6 rot/min	5,2	3,4			348,7	29,6
Split2e	240º; 7,7 rot/min	4,6	3,4			344,0	29,2
Split2f	260º; 4,4 rot/min	4,8	2,8			482,6	33,8
Split2g	260º; 6,6 rot/min	5,4	2,4	22,2	55,0	524,3	31,5
Split2h	260º; 8,8 rot/min	4,0	3,0			464,2	34,8
Split2i	260º; 9,9 rot/min	6,0	3,0			428,3	32,1
Split2j	280º; 5,5 rot/min	6,5	2,8			398,1	27,9
Split2k	280º; 6,6 rot/min	5,7	2,8			522,9	36,6
Split2l	280º; 8,8 rot/min	5,0	3,0	22,3	55,5	440,0	33,0
Split2m	280º; 9,9 rot/min	5,8	3,2			409,8	32,8
Split2n	280º; 11 rot/min	6,8	3,0			431,6	32,4
Split2o	300º; 6,6 rot/min	5,7	3,0			373,1	28,0
Split2p	300º; 7,7 rot/min	5,2	2,6			461,9	30,0
Split2q	300º; 8,8 rot/min	4,0	2,4	20,1	58,5	555,7	33,3
Split2r	300º; 9,9 rot/min	5,0	2,6			505,8	32,9
Split2s	300º; 11 rot/min	5,0	3,6			345,6	31,1
Split2t	300º; 12 rot/min	5,0	3,0			294,0	22,1

* - velocidade do mandril (rot/min); Temperatura de aquecimento (ºC)

** - Calculada com as expressões para tubos de parede fina (capítulo III)

Resultados dos ensaio de ‘split-disk’ realizados em anéis fabricados por enrolamento filamentar a partir de *towpreg*

Tabela IV.2 Ensaios de ‘split-disk’ – pressão de consolidação de **0,5 MPa**.

Ref.	Processamento	Largura	Espessura	w_p	v_f	Tensão de rotura em tracção	Pressão hidráulica de rotura
		média (mm)	média (mm)	média (%)	média (%)	média (MPa)	(MPa)
Split5a	200º; 2,2 rot/min	5,2	2,2			420,5	23,1
Split5b	200º; 3,3 rot/min	6,0	2,0	14,2	68,0	492,5	24,6
Split5c	200º; 4,4 rot/min	6,0	1,8			491,2	22,1
Split5d	240º; 5,5 rot/min	5,4	2,4			335,7	20,1
Split5e	240º; 6,6 rot/min	6,4	2,4	18,2	61,5	378,9	22,7
Split5f	240º; 7,7 rot/min	5,2	2,7			412,8	27,9
Split5g	240º; 8,8 rot/min	5,2	2,9			372,4	27,0
Split5h	260º; 6,6 rot/min	5,0	2,6			481,9	31,3
Split5i	260º; 8,8 rot/min	6,0	2,4	18,9	60,0	485,8	29,1
Split5j	260º; 9,9 rot/min	6,7	3,0			440,1	33,0
Split5k	260º; 11 rot/min	5,2	2,8			404,9	28,3

* - velocidade do mandril (rot/min); Temperatura de aquecimento (ºC)

** - Calculada com as expressões para tubos de parede fina (capítulo III)

Resultados dos ensaio de compressão diametral

Temperatura do mandril: ambiente (sem aquecimento)

Tabela IV.3 Ensaios de compressão diametral de anéis fabricados por enrolamento filamentar com o mandril à temperatura ambiente.

Referência	Espessura (mm)	Largura (mm)	Diâmetro médio (mm)	Carga de compressão (N)	Rigidez específica (kPa)	Módulo circunferencial (GPa)
#1	2,5	17,7	82,4	48,7	21,6	9,8
#2	3,0	20,0	83,3	79,3	30,7	7,9
#3	2,7	20,4	82,8	51,1	19,4	6,8
Média	2,7	19,4	82,8	59,7	24,4	8,2
Des. pad.	0,25	1,5	0,45	17,0	5,7	1,5

Temperatura do mandril: 200 ºC

Tabela IV.4 Ensaios de compressão diametral de anéis fabricados por enrolamento filamentar com o mandril mantido a 200 ºC.

Referência	Espessura (mm)	Largura (mm)	Diâmetro médio (mm)	Carga de compressão (N)	Rigidez específica (kPa)	Módulo circunferencial (GPa)
#1	2,7	20,0	83,1	78,8	30,5	10,7
#2	2,6	20,4	82,9	84,7	32,8	12,6
#3	2,6	20,2	82,8	87,4	33,8	13,1
Média	2,6	20,2	82,9	83,6	32,4	12,1
Des. pad.	0,06	0,2	0,15	4,4	1,7	1,3

Resultados dos ensaio de corte interlaminar

Temperatura do mandril: ambiente (sem aquecimento)

Tabela IV.5 Ensaios de resistência ao corte interlaminar de amostras fabricadas por enrolamento filamentar com o mandril à temperatura ambiente.

Referência	Altura (mm)	Largura (mm)	Carga de rotura (N)	Tensão de rotura ao corte (MPa)
#1	7,5	14,0	140,3	0,67
#2	7,4	11,5	111,5	0,66
#3	7,7	11,0	105,1	0,62
Média	7,5	12,2	119,0	0,65
Des. pad.	0,15	1,6	18,8	0,025

Temperatura do mandril: 200 ºC

Tabela IV.6 Ensaios de resistência ao corte interlaminar de amostras fabricadas por enrolamento filamentar com o mandril mantido a 200 ºC.

Referência	Altura (mm)	Largura (mm)	Carga de rotura (N)	Tensão de rotura ao corte (MPa)
#1	7,7	13,1	567,4	2,8
#2	7,4	12,4	567,4	3,1
#3	7,6	12,1	576,0	3,1
Média	7,6	12,5	570,3	3,0
Des. pad.	0,15	0,5	5,0	0,17

Procedimento para operar com o equipamento de enrolamento filamentar

(entre parêntesis são dados valores típicos utilizados com pré-impregnados de FV/PP)

Ao iniciar: (ter sempre à mão um extintor)

1. Colocar as bobinas no desenrolador.

2. Regular a pressão do ar comprimido do sistema de tensionamento das fibras para o valor desejado (1,7 bar, correspondendo a 10 N por bobina).

3. No quadro eléctrico rodar o manípulo de corte geral de corrente de alimentação do equipamento para a posição 'ligado'. Levar os eixos da máquina para a posição de 'HOME' de modo a poder trabalhar com o programa de CNC desejado (programa Nº 005 para o enrolamento circunferencial de tubo de 80 mm). Passar o programa para a memória. Este programa aparecerá como:

O0005 (tubo programa principal);
N10 G91 F2000;
N20 M98 P0400006;
N30 M00;
%
O0006 (tubo sub-programa);
N10 X200 A-24000;
N20 X-200 A-24000;
N30 M99;
%

4. Aproximar o eixo Y com o comando manual de modo a que o rolete toque no mandril ficando sempre actuado pelo cilindro pneumático.

5. Ligar o pré-aquecimento colocando na posição ON os dois botões de corte de corrente. Regular a temperatura dos dois controladores para o valor pretendido (260 ºC), usando para isso os botões ↑ e ↓.

6. Desapertar a bucha porta mandril e apertar o mandril desejado. O mandril, de 1.5 m, tem de ser apoiado no contra-ponto.

7. Fazer passar a mecha pré-impregnada pelo interior do tubo de pré-aquecimento (com a ajuda de um arame) e daí pelo interior do olhal de deposição e por cima do rolete de consolidação.

8. Regular a pressão de consolidação para o valor desejado (que pode ser lida no respectivo manómetro) (2 bar) agindo abrindo a válvula reguladora de pressão.

9. Com fita-cola prender a ponta da mecha pré-impregnada no mandril. Ligar o aquecimento e regular a temperatura do fluxo de ar para o valor desejado (280 ºC), rodando o respectivo botão.

10. No CNC iniciar o programa. Garantir que o botão de regulação de velocidade estão em 100 %.

11. Quando o programa terminar, desligar imediatamente o aquecimento e cortar a mecha junto ao tubo produzido com a ajuda de uma tesoura. Seguidamente, retirá-la do interior do tubo de pré-aquecimento, para que não queime e liberte fumos ou pegue fogo.

Após o fim da produção:

1. Desligar o pré-aquecimento colocando em OFF os dois botões respectivos.

2. Utilizando o comando manual, afastar o eixo Y do mandril.

3. Desligar o ar comprimido.

4. No quadro eléctrico rodar o manípulo de corte geral de corrente de alimentação do equipamento para a posição ‘desligado’.

5. Retirar o tubo produzido do mandril, puxando-a ao longo deste para o lado do contra-ponto da máquina de enrolamento filamentar.

ANEXO V

PRODUÇÃO DOS PRÉ-IMPREGNADOS DE FV/PP

Manual operativo da linha de produção de *towpregs*

(entre parêntesis são dados valores típicos utilizados no fabrico de *towpreg* de FV/PP)

No inicio da produção:

1. Secar o pó do polímero necessário numa estufa (80 ºC, pelo menos 8 horas).

2. Ligar o sistema de exaustão (ligando a respectiva ficha à tomada de corrente).

3. No quadro eléctrico rodar o manípulo de corte geral de corrente para a posição 'ligado'. Ainda no quadro eléctrico ligar o interruptor do forno de aquecimento. No controlador de temperatura do forno, utilizando os botões ↑ e ↓ definir a temperatura desejada (240 ºC). No controlador é indicada a temperatura do forno que deverá começar a subir. A estabilização da temperatura do forno pode levar bastante tempo (até uma hora).

4. Colocar no enrolamento um tubo de cartão sobre o qual se enrolará o *towpreg* a fabricar.

5. Colocar a bobina de fibras no armazém desenrolando a mecha de fibras a partir do seu interior.

6. Desapertar os parafusos do espalhador de modo a separar as duas placas que o compõem e fazendo passar a mecha de fibras completamente dentro da ranhura da placa inferior, juntar as placas, aparafusando agora os parafusos entretanto desapertados. Não se deve sentir resistência ao puxar a mecha de fibras. Se puxando a mecha de fibras for sentida resistência é porque ficaram filamentos de fibras presos entre as placas do espalhador. Deverá recomeçar-se de novo.

7. Com a ajuda de um arame de aço que se fez passar previamente pelos orifícios do forno de aquecimento e câmara de deposição e ao qual se fixou com fita gomada a mecha de fibras puxa-se esta. Se se utilizar o sistema de rolos na câmara de deposição deve abrir-se a sua parte superior e manualmente fazer passar a mecha pelos rolos. No caso de se pretender recomeçar a produção noutra altura com a mesma mecha de fibras, pode-se evitar-se este passo se no final da produção se cortar a fibra no enrolamento e não junto da bobina de fibras.

8. Fazer passar a mecha de fibras pelo olhal do dado e prende-la ao tubo de cartão com fita cola.

9. Abrir a câmara de deposição colocando uma determinada quantidade inicial do polímero em pó no seu interior (cerca de 200 g). Em alternativa, poder-se-á passar para o passo seguinte, ligando o doseador um determinado intervalo de tempo antes de se começar a produção, de modo a que este coloque no interior da câmara de deposição a quantidade de polímero inicial desejada (30 min).

10. Encher o reservatório do alimentador de polímero (até ao máximo, cerca de 1 kg). Ligar o botão de alimentação deste (localizado na unidade de controlo e que deverá acender-se) e regular o botão de dosagem para o valor desejado, sabendo que cada unidade corresponde a 0.004 g/min (999, isto é aproximadamente 4 g/min).

11. No controlador da velocidade do ventilador e usando os botões ↑ e ↓ regular a velocidade deste para o valor pretendido, sabendo que cada unidade corresponde a 30 r.p.m. (28, isto é aproximadamente 840 r.p.m.). Se for utilizado o aquecimento do ar ambiente da câmara de deposição ligar o aquecedor de ar e regular o respectivo controlador para a temperatura desejada (50 ºC), rodando o botão de maneira a que o ponteiro a indique na escala.

12. Ligar o ar comprimido. Abrir a válvula reguladora do ar comprimido do injector até ser lida no respectivo manómetro a pressão desejada (500 kPa). Abrir a outra válvula reguladora do ar comprimido que passa nos três orifícios até ser atingida uma pressão, lida no respectivo manómetro, em que a mecha no canal de secção constante começa a ficar com um comportamento instável (200 kPa).

13. No quadro eléctrico ligar o interruptor correspondente ao enrolamento. No controlador de rotação do motor do enrolamento e utilizando os botões ↑ e ↓ regular a velocidade deste para o valor desejado sabendo que cada unidade corresponde a cerca de 0.0167 m/min (65, ou seja aproximadamente 1 m/min).

14. Apontar regularmente os valores da temperatura e humidade relativa.

Após o fim da produção:

1. Desligar todos os equipamentos alimentados electricamente, começando pelo enrolamento. Desligar o manipulo de corte geral de corrente no quadro eléctrico.

2. Desligar o ar comprimido.

3. Cortar a mecha pré-impregnada (*towpreg*) logo após o enrolamento e retirar a bobina entretanto produzida. Etiqueta-la para correcta identificação.

ESPALHADOR DAS FIBRAS E INJECTOR

DESENHO DA FIEIRA PARA FABRICO DE PCT

ANEXO VI

DISPOSITIVOS ESPECIAIS

DISPOSITIVO PARA ENSAIOS DE TRACÇÃO DE ANÉIS TUBULARES

(SPLIT DISK)

(ASTM D 2290 – 92)
(BS 5480:PART2:1982, APÊNDICE L)

ADITIVO UTILIZADO COM O POLIPROPILENO
LICOMONT AR 504

(Folha de dados do fabricante)